

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

UNIDAD DE POSGRADO

**Influencia de los espines sobre los Coeficientes de
transporte electrónico en cuasicristales
icosaédricos**

TESIS

**Para optar el Grado Académico de Magister en Física con mención en
Física del Estado Sólido**

AUTOR

Robert Marino Espinoza Bernardo

Lima – Perú

2012

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer al asesor de este trabajo profesor Dr. Carlos Landauro por la confianza depositada, por la orientación y por toda la ayuda que me brindó para culminar el presente trabajo.

A mis padres, Marino y María, y hermanos, en especial a Miriam, por el cariño, comprensión y apoyo en mi educación.

Expreso mi reconocimiento al Grupo de Investigación de Materia Condensada (GIMC) de la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM, entorno académico donde realice distintas partes del trabajo de tesis.

Agradezco a mis compañeros del GIMC, por las discusiones en algunos temas de la tesis. También expreso mi agradecimiento a Moisés Yaro por las facilidades que me brindó en los artículos, al profesor Mg. Justiniano Quispe por las sugerencias que me dio cuando estaba en Rio de Janeiro - Brasil y a Heisemberg Tarazona por las discusiones que tuvimos sobre programación en fortran.

Mis agradecimientos a los profesores de la unidad de postgrado de la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM que me dictaron cursos durante los dos años que duro la maestría. Pues las materias que suministraron ayudaron a mi formación profesional.

Agradezco al Programa de Movilidad de Macrouniversidades de América Latina y el Caribe por la beca otorgada para realizar una estadía de cinco meses en el Instituto de Física Gleb Wataghin de la Universidade Estadual de Campinas, Sao Paulo - Brasil. Gracias a esta beca tuve la oportunidad de participar y presentar un trabajo en el evento internacional ICAM 2009, desarrollado en Rio de Janeiro.

Mis agradecimientos a los profesores Dr. Peter Schulz, que fue mi orientador en dicha estadía, y Dr. Michel Mendoza, que fue el co-orientador cuando estuve algunos meses en colaboración en la Universidade Federal do ABC, Santo André, Sao Paulo - Brasil.

Finalmente, agradezco a la Asociación Familia Zúñiga y Rivero por la beca otorgada (por seis meses) para la redacción de la tesis de maestría. Gracias a esta beca pude participar en algunos eventos que se realizaron en el año 2011.

Resumen

En el presente trabajo se analiza la influencia de los espines sobre los coeficientes de transporte electrónico, tales como la conductividad eléctrica, termopotencia, contribución electrónica a la conductividad térmica y el número de Lorenz (poniendo énfasis en el régimen de bajas temperaturas; es decir, < 90 K), para el caso de los cuasicristales icosaédricos monocristalinos $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ y $\text{Al}_{70.8}\text{Pd}_{20.9}\text{Mn}_{8.3}$ y de los policristalinos $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ y $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (sólido y nanoestructurado), con los valores experimentales tomados de las referencias [Dolinšek 07], [Pope 99], [Bilušić 00] y [Quispe 11], respectivamente. El estudio de las cantidades de transporte se realizó dentro del marco de la teoría de respuesta lineal. Es así que proponiendo un modelo fenomenológico del tipo gaussiano para la contribución de los espines a la conductividad espectral se determinan los coeficientes cinéticos \mathcal{L}_{ij} , los cuales a su vez nos permiten determinar la dependencia de los coeficientes de transporte con la temperatura. Dicho cálculo fue realizado tanto numérica como analíticamente. Luego, considerando la regla inversa de Matthiessen, la cual es válida para cuasicristales, se le adicionó a los términos anteriores las expresiones analíticas para los coeficientes de transporte (tomados de la ref. [Landauro 03]) que considera tanto el criterio de estabilización Hume-Rothery como efectos de hibridización entre los orbitales sp de aluminio y los orbitales d del metal de transición activo (Fe, Mn, entre otros), pero no efectos de espines. De este modo se obtienen expresiones analíticas para los coeficientes de transporte que se encuentran en concordancia con los resultados numéricos y con los valores experimentales. Más aún, para el caso de la conductividad eléctrica, dicha relación permite determinar un mínimo en la misma a las temperaturas de ~ 19.4 K, 24.8 K, 150.4 K y 12.6 K para los cuasicristales $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (monocristalino), $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$, $\text{Al}_{70.8}\text{Pd}_{20.9}\text{Mn}_{8.3}$ y $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (sólido policristalino) que están en concordancia cuando se comparan con los valores experimentales de 21 K, 22.3 K, 143.9 K y 12 K para dichos cuasicristales. Finalmente, el parámetro λ propuesto (definido como la razón entre las contribuciones de espines y de los efectos Hume Rothery y de hibridización $sp - d$ a la conductividad eléctrica) nos permite cuantificar el efecto magnético sobre la dependencia de la temperatura de los coeficientes de transporte electrónico. Se proponen dos formas alternativas y simplificadas que permitan obtener el parámetro λ y así cuantificar la contribución magnética a los coeficientes de transporte.

Abstract

The influence of the spins on the electronic transport coefficients, such as electronic conductivity, thermopower, electronic contribution to the thermal conductivity and Lorenz number, is analyzed in the present work, particularly in the regime of low temperatures; i.e. least than 90 K. The icosahedral mono-quasicrystalline $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ and $\text{Al}_{70.8}\text{Pd}_{20.9}\text{Mn}_{8.3}$, and polycrystalline $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ and $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (solid and nano-structured) samples were studied considering the experimental results from [Dolinšek 07], [Pope 99], [Bilušić 00], and [Quispe 11], respectively. The study of the transport quantities was carried out within the framework of the linear response theory. Thus, a Gaussian-like spectral conductivity is proposed to take into account, in a phenomenological way, the contribution of the spins to the kinetic coefficients, which are employed to determine the temperature dependent transport quantities. This procedure was performed numerical and analytically. Then, considering the inverse Matthiessen rule, which is valid for quasicrystals, this Gaussian-like spectral conductivity is added to the standard model for the spectral conductivity (proposed in ref. [Landauro 03]), which considers both the Hume-Rothery and the $sp - d$ hybridization effects. In this way, we obtain analytical expressions for the transport coefficients which are in good agreement with the numerical results and the experimental values. Moreover, for the case of the electrical conductivity the analytical expressions allow us to determine a conductivity minimum at the values of ~ 19.4 K, 24.8 K, 150.4 K, 12.6 K for the $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (monocrystalline), $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$, $\text{Al}_{70.8}\text{Pd}_{20.9}\text{Mn}_{8.3}$ and $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (poly-quasicrystalline) samples, respectively. These values are in good agreement with such found experimentally: 21 K, 22.3 K, 143.9 K, 12 K for these quasicrystals. Finally, the parameter λ (defined as the ratio between the spin contribution and the Hume-Rothery and $sp - d$ hybridization contributions to the electrical conductivity) allows us to determine quantitatively the magnetic effects on the temperature dependent transport coefficients. For this purpose, two alternative and simplified ways are proposed to obtain λ so that the magnetic contribution to the transport coefficients is quantified.

Índice general

| | |
|--|-------------|
| Agradecimientos | V |
| Resumen | VII |
| Abstract | IX |
| Índice | XII |
| Índice de figuras | XVI |
| Índice de tablas | XVII |
| 1. Introducción | 1 |
| 2. Conceptos básicos | 5 |
| 2.1. Técnicas para medir los coeficientes de transporte | 5 |
| 2.1.1. Conductividad eléctrica | 5 |
| 2.1.2. Termopotencia (o coeficiente Seebeck) | 6 |
| 2.1.3. Conductividad térmica | 8 |
| 2.1.4. Figura de mérito | 9 |
| 2.2. Efectos termoeléctricos lineales | 10 |
| 2.2.1. Ecuaciones de respuesta lineal | 10 |
| 2.2.2. Coeficientes de transporte | 11 |
| 2.2.3. Formalismo de Chester-Thellung Kubo-Greenwood (CTKG) | 11 |
| 2.3. Influencia del magnetismo en el transporte electrónico | 15 |
| 3. Propiedades estructurales de los cuasicristales | 23 |
| 3.1. Simetrías rotacionales cristalográficamente prohibidas | 23 |
| 3.2. Principios Básicos de la Cuasicristalografía | 25 |
| 3.2.1. Método de corte y proyección | 26 |
| 3.2.2. Método de proyección de una banda | 31 |
| 3.3. Cuasicristales: enfoque experimental | 32 |
| 3.4. Efecto de la cuasiperiodicidad sobre las propiedades electrónicas | 35 |

| | |
|---|-----------|
| 4. Influencia del magnetismo en el transporte electrónico de los cuasicristales | 37 |
| 4.1. Pseudogap en la densidad de estados electrónicos | 37 |
| 4.2. Conductividad espectral | 38 |
| 4.2.1. Considerando sólo el transporte de carga eléctrica | 39 |
| 4.2.2. Contribución de los espines al transporte electrónico | 44 |
| 4.3. Expresiones analíticas para los coeficientes cinéticos | 49 |
| 4.3.1. Contribución diamagnética \mathcal{L}_{ij}^d | 50 |
| 4.3.2. Contribución de los espines \mathcal{L}_{ij}^s | 51 |
| 4.4. Expresiones analíticas para los coeficientes de transporte electrónico | 52 |
| 4.4.1. Conductividad eléctrica | 52 |
| 4.4.2. Termopotencia | 54 |
| 4.4.3. Contribución electrónica a la conductividad térmica | 55 |
| 4.4.4. Número de Lorenz | 56 |
| 4.5. Determinación del mínimo en la conductividad eléctrica | 57 |
| 4.6. Importancia de la contribución magnética en los coeficientes de transporte | 58 |
| 5. Aplicaciones del modelo propuesto | 61 |
| 5.1. Breve introducción del magnetismo en los sistemas Al-Pd-Mn y Al-Cu-Fe | 61 |
| 5.2. Conductividad eléctrica y termopotencia | 62 |
| 5.3. Importancia de la función $\lambda(T)$ | 67 |
| 5.3.1. Forma alternativa para el parámetro λ | 69 |
| 6. Conclusiones y perspectivas | 75 |
| A. Sólo algunas simetrías de rotación son permitidas | 79 |
| B. Expresiones analíticas para los coeficientes cinéticos | 81 |
| B.1. Para la contribución diamagnética \mathcal{L}_{ij}^d | 81 |
| B.2. Para la contribución de los espines \mathcal{L}_{ij}^s | 86 |
| C. Temperatura en la cual ocurre un mínimo en la conductividad eléctrica | 91 |
| D. Contribuciones Debye y hopping a la conductividad térmica de cuasicristales | 93 |
| E. Relaciones matemáticas útiles | 95 |
| Bibliografía | 97 |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| 2.1. Configuración convencional de los contactos para medir la resistividad eléctrica de una muestra en la forma de un paralelepípedo. I corresponde a la corriente de entrada y V al voltaje de respuesta. | 6 |
| 2.2. (a) Circuito para la medida de la termopotencia, donde V es el voltímetro y T_0 es la temperatura en común en ambos extremos de los conectores, y (b) un gradiente de temperatura ∇T en un circuito abierto induce un campo eléctrico \vec{E} en la dirección opuesta al campo eléctrico \vec{E}' creado por el desequilibrio de carga eléctrica. El acoplamiento esta formado por dos materiales, donde uno de ellos es la muestra de referencia, B, y el otro es la muestra, A, en la cual se desea determinar la termopotencia. | 7 |
| 2.3. Representación esquemática del montaje experimental para medir la conductividad térmica. | 9 |
| 2.4. Representación esquemática de los diferentes modelos de conductividad espectral: a) un modelo para sistemas cerca de la transición metal-aislante, b) un modelo para semiconductores líquidos, c) un modelo para aleaciones metálicas complejas, d) un modelo para cuasicristales considerando la estructura <i>spiky</i> y e) otro modelo para cuasicristales que simula los efectos Hume-Rothery e hibridización <i>sp-d</i> . Mire texto para detalles. | 13 |
| 2.5. Dependencia de la función J_{RKKY} como función de r (mire Ec. (2.17)), para valores arbitrarios de los parámetros W, J, ε_F y φ_0 | 16 |
| 2.6. Dependencia de la temperatura con la resistividad eléctrica para cobre (Cu) puro y Cu conteniendo impurezas de hierro (0.044 % Fe). Valores experimentales tomados de [Pearson 55]. | 17 |
| 2.7. Dependencia de la temperatura de la resistividad eléctrica de la impureza, $\Delta\rho$, para la aleación de Au conteniendo diferentes concentraciones de Fe. $\Delta\rho$ está definida como la diferencia entre la resistividad de la aleación, ρ_{aleac} , y la resistividad del oro puro, ρ_{Au} . Las concentraciones de % Fe son indicadas en la figura. Valores experimentales tomados de [Ford 70]. | 19 |
| 2.8. Termopotencia de Au puro y de la aleación diluida Au-Fe como una función de la temperatura. Las concentraciones de % Fe son indicadas en la figura. Valores experimentales tomados de [MacDonald 62]. | 20 |

| | |
|---|----|
| 3.1. La simetría de rotación de orden cinco es inconsistente con la simetría traslacional, pues dicha simetría presenta frustraciones (ver los rombos) al momento de teselar el espacio. | 24 |
| 3.2. Cadena aperiódica construida a partir de dos segmentos de longitudes 1 (de color verde) y τ^* (de color rojo). | 30 |
| 3.3. Construcción de una red de Fibonacci unidimensional por la proyección de una red cúbica simple bidimensional. La pendiente, m , de la recta \mathcal{E}^{\parallel} relativa a un eje horizontal y que pase por la intersección de las rectas \mathcal{E}^{\parallel} y \mathcal{E}^{\perp} es $1/\tau^*$. Sólo los puntos de red dentro de la <i>ventana de aceptación</i> (franja de color azul) son proyectados sobre la recta \mathcal{E}^{\parallel} | 31 |
| 3.4. Cuasicristal policristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ caracterizado mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido, el tamaño promedio del grano es de $15\ \mu\text{m}$. Figura tomada de [Yaro 07] con permiso. | 33 |
| 3.5. Difractograma del cuasicristal policristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$. Figura tomada de [Taquire 09] con permiso. | 34 |
| 3.6. Patrón de difracción del cuasicristal policristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$, caracterizado mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión, mostrando claramente la simetría de orden 5. Figura tomada de [Taquire 09] con permiso. . . | 34 |
| 4.1. Representación esquemática de la conductividad espectral $\hat{\sigma}_d(\varepsilon)$ | 39 |
| 4.2. (a) Conductividad eléctrica dependiente de la temperatura y (b) es una ampliación de la figura (a) en el intervalo de temperaturas entre 0 y 90 K para el cuasicristal monocristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$. Datos experimentales (en círculos) fueron tomados de la Ref. [Dolinšek 07]. | 41 |
| 4.3. (a) Termopotencia dependiente de la temperatura y (b) es una ampliación de la figura (a) en el intervalo de temperaturas entre 0 y 90 K para el cuasicristal monocristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$. Datos experimentales (en círculos) fueron tomados de la Ref. [Dolinšek 07]. | 41 |
| 4.4. (a) Conductividad térmica dependiente de la temperatura para el cuasicristal monocristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$. Donde las curvas de color verde, morado y azul son las contribuciones de Debye, hopping y (b) electrónica a la conductividad térmica, respectivamente. Datos experimentales (en círculos) fueron tomados de la Ref. [Dolinšek 07]. | 42 |
| 4.5. Número de Lorenz dependiente de la temperatura para el cuasicristal monocristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ calculado de la Ec. (2.12). | 43 |
| 4.6. Susceptibilidad magnética dependiente de la temperatura $\chi = M/H$ en un campo de $H = 10\ \text{kOe}$ del cuasicristal monocristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$. Donde M es la magnetización y la línea sólida es obtenida mediante un modelo de ajuste que Dolinšek y colaboradores propusieron. Para mayores detalles de dicho ajuste mire [Dolinšek 07]. | 44 |

| | |
|---|----|
| 4.7. (a) Conductividad espectral diamagnética, $\hat{\sigma}_d(\varepsilon)$, y de los espines, $\hat{\sigma}_s(\varepsilon)$ (gráfica interna) y (b) la conductividad espectral total, $\hat{\sigma}(\varepsilon) = \hat{\sigma}_d(\varepsilon) + \hat{\sigma}_s(\varepsilon)$, que representa la suma de dichas conductividades espectrales. En esta última figura se hace una comparación con la contribución diamagnética (curva en cuadrados). Los valores de los parámetros usados para obtener estas gráficas se muestran en la segunda fila de la Tabla 4.2 y en la Tabla 4.3. | 45 |
| 4.8. (a) Conductividad eléctrica y (b) termopotencia dependientes de la temperatura para el cuasicristal monocristalino i-Al ₆₄ Cu ₂₃ Fe ₁₃ . Datos experimentales (en círculos) fueron tomados de la ref. [Dolinšek 07]. | 46 |
| 4.9. (a) Conductividad térmica dependiente de la temperatura para el cuasicristal monocristalino i-Al ₆₄ Cu ₂₃ Fe ₁₃ . Las curvas de color verde, morado y negro (curva a rayas) son las contribuciones de Debye, hopping y (b) electrónica a la conductividad térmica, respectivamente. Datos experimentales (en círculos) fueron tomados de la ref. [Dolinšek 07]. | 47 |
| 4.10. Número de Lorenz dependiente de la temperatura para el cuasicristal monocristalino i-Al ₆₄ Cu ₂₃ Fe ₁₃ calculado de la Ec. (2.12). | 48 |
| 4.11. (a) Conductividad eléctrica dependiente de la temperatura y (b) es una ampliación de la figura (a) pero en el intervalo de temperaturas entre 0 y 54 K para el cuasicristal monocristalino i-Al ₆₄ Cu ₂₃ Fe ₁₃ . Datos experimentales (en círculos) fueron tomados de la Ref. [Dolinšek 07]. | 53 |
| 4.12. (a) Termopotencia dependiente de la temperatura y (b) es una ampliación de la figura (a) pero en el intervalo de temperaturas entre 0 y 54 K para el cuasicristal monocristalino i-Al ₆₄ Cu ₂₃ Fe ₁₃ . Datos experimentales (en círculos) fueron tomados de la Ref. [Dolinšek 07]. | 54 |
| 4.13. (a) Contribución electrónica a la conductividad térmica dependiente de la temperatura y (b) es una ampliación de la figura (a) pero en el intervalo de temperaturas entre 0 y 54 K para el cuasicristal monocristalino i-Al ₆₄ Cu ₂₃ Fe ₁₃ | 55 |
| 4.14. (a) Número de Lorenz dependiente de la temperatura calculado de la Ec. (2.12) y (b) es una ampliación de la figura (a) pero en el intervalo de temperaturas entre 0 y 54 K para el cuasicristal monocristalino i-Al ₆₄ Cu ₂₃ Fe ₁₃ | 56 |
| 4.15. Comparación de las temperaturas en la cual ocurre un mínimo en la conductividad eléctrica para el cuasicristal monocristalino i-Al ₆₄ Cu ₂₃ Fe ₁₃ . Estos valores están dados en la Tabla 4.4. | 58 |
| 4.16. Comparación de los parámetros λ calculado tanto numérica (curva de color negro) como analíticamente (curva de color verde). En esta figura se muestra la dependencia de λ con la temperatura dentro del rango de 8 K hasta 105 K mientras que en el gráfico interno se muestra la dependencia en todo el rango de temperaturas (desde 8 K hasta 340 K). Los valores de los parámetros que se utilizaron para hacer estas gráficas están dados en las Tablas 4.2 (segunda fila) y 4.3, con la excepción de que \mathcal{E} y ε' son iguales a cero, para el cuasicristal monocristalino i-Al ₆₄ Cu ₂₃ Fe ₁₃ | 59 |

- 5.1. Comparación de las conductividades eléctricas y termopotencias para los cuasicristales $i\text{-Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ y $i\text{-Al}_{70.8}\text{Pd}_{20.9}\text{Mn}_{8.3}$. Mire texto para los detalles. 65
- 5.2. Dependencia de la temperatura de la conductividad eléctrica normalizada $\sigma(T) \times 10 / \sigma(300\text{K})$ para el policuasicristal $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ en las fases (a) sólida (0 h) y (b) nanoestructurada (5 h). Mire texto para los detalles. 66
- 5.3. Comparación de las funciones $\lambda(T)$ para los cuasicristales (a) $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$, (b) $\text{Al}_{70.8}\text{Pd}_{20.9}\text{Mn}_{8.3}$, y $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (c) sólido y (d) nanoestructurado. Las curvas en líneas sólidas de color negro representan los resultados obtenidos numéricamente (integración numérica de la Ec. (4.22)) mientras que las curvas en líneas a rayas de color verde representan los resultados obtenidos analíticamente mediante la Ec. (4.23). 68
- 5.4. Comparación de las expresiones analíticas para la función $\lambda(T)$ para los cuasicristales (a) $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (monocristalino), (b) $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$, (c) $\text{Al}_{70.8}\text{Pd}_{20.9}\text{Mn}_{8.3}$ y (d) $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (sólido policristalino). Las curvas en líneas de colores verde y morado representan los resultados obtenidos mediante las Ecs. (4.23) y (5.5), respectivamente, mientras que las curvas en líneas de color celeste representan los resultados obtenidos mediante la Ec. (5.6) con los valores de ξ' y T_{\min}^{exp} dados por la cuarta y quinta columna de la Tabla 5.3, respectivamente. 71
- 5.5. Representación gráfica de la expresión analítica para la función $\lambda(T)$. La curva en línea de color celeste representan los resultados obtenidos mediante la Ec. (5.6) con los valores de ξ' y T_{\min}^{exp} iguales a $0.95 \times 10^{-5} \text{ K}^{-2}$ y 21 K, respectivamente, mientras que la curva en círculos rojos representa los resultados obtenidos mediante la Ec. (5.10) con el valor de $\Theta = 1.6 \times 10^{-3} \text{ emu/mol}$. $\chi(T)$ son los resultados experimentales de la susceptibilidad magnética para el cuasicristal monocristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ tomados de la Ref. [Dolinšek 07]. 72
- A.1. La imposibilidad de la simetría de rotación de orden 5. Todos los vectores están en el plano X-Z. 79

Índice de cuadros

| | | |
|------|--|----|
| 4.1. | Valores de los parámetros para el modelo de $\hat{\sigma}_d(\varepsilon)$ para el caso del cuasicristal monocristalino i-Al ₆₄ Cu ₂₃ Fe ₁₃ . Estos valores han sido tomados de [Dolinšek 07]. | 40 |
| 4.2. | Valores de los parámetros para el modelo de $\hat{\sigma}_d(\varepsilon)$ para el caso del cuasicristal monocristalino i-Al ₆₄ Cu ₂₃ Fe ₁₃ . Estos valores fueron ligeramente modificados con respecto a los valores propuestos por Dolinšek y colaboradores [Dolinšek 07]. | 48 |
| 4.3. | Valores de los parámetros para el modelo de $\hat{\sigma}_s(\varepsilon)$ para el caso del cuasicristal monocristalino i-Al ₆₄ Cu ₂₃ Fe ₁₃ | 48 |
| 4.4. | Temperaturas en la cual ocurre un mínimo en la conductividad eléctrica. | 57 |
| 5.1. | Valores de los parámetros electrónicos para las conductividades espectrales $\hat{\sigma}_d(\varepsilon)$ (Ec. (4.1)) y $\hat{\sigma}_s(\varepsilon)$ (Ec. (4.2)) para los cuasicristales Al ₆₂ Cu _{25.5} Fe _{12.5} , Al _{70.8} Pd _{20.9} Mn _{8.3} y Al ₆₄ Cu ₂₃ Fe ₁₃ (tanto para la fase sólida (0 h) y como para la fase nanoestructurada (5 h)). Los valores $\delta_1 = -200$ meV, $\gamma_1 = 1350$ meV y $\delta_2 = 230$ meV (para la contribución diamagnética) son tomados como valores fijos del sistema cuasicristalino i-Al-Cu-Fe [Landauro 02]. | 62 |
| 5.2. | Temperaturas en la cual se presenta un mínimo en la conductividad eléctrica. . . | 63 |
| 5.3. | Valores de los coeficientes electrónicos ξ_2 para cuatro tipos de cuasicristales: Al ₆₄ Cu ₂₃ Fe ₁₃ (monocristalino, (Mc)), Al ₆₂ Cu _{25.5} Fe _{12.5} , Al _{70.8} Pd _{20.9} Mn _{8.3} y Al ₆₄ Cu ₂₃ Fe ₁₃ (sólido policristalino (Pc)). El valor del parámetro $b = \pi^2 k_B^2 / 3$ es igual a 2.45×10^{-8} (eV/K) ² | 70 |
| D.1. | Valores de los parámetros para las contribuciones de Debye y hopping a la conductividad térmica. | 94 |

Capítulo 1

Introducción

La noción de ordenamiento periódico de átomos en el espacio aportó un esquema de clasificación de la materia sólida en dos grandes grupos; por un lado, los materiales cristalinos (correspondiendo a estructuras ordenadas periódicamente en todo el espacio) y, por otro, los materiales amorfos (correspondiendo a estructuras ordenadas localmente). El descubrimiento de los cuasicristales [Shechtman 84] (en los que los átomos se disponen en el espacio según una distribución cuasiperiódica en lugar de la forma periódica observada en los cristales convencionales) trastocó sustancialmente este esquema al revelar la existencia de una clase de materia que, sin ser cristalina en el sentido convencional, mostraba; sin embargo, patrones de difracción discretos de extraordinaria calidad y no podía considerarse amorfa en modo alguno. El marco teórico desarrollado para dar cuenta de las propiedades de los patrones de difracción obtenidos hizo patente que nos hallábamos ante una nueva forma de ordenamiento de la materia y, en consecuencia, la Unión Cristalográfica Internacional amplió en 1991 el término de cristal para dar cabida al mismo. Así, **actualmente se entiende por cristal “cualquier sólido que posea un diagrama de difracción esencialmente discreto”**, trasladando el atributo esencial del carácter cristalino desde el espacio físico al espacio de Fourier [IUCr 91]. Por tanto, dentro de la familia de los cristales podemos distinguir propiamente entre cristales periódicos y cristales aperiódicos.

Los cuasicristales poseen orden orientacional de largo alcance pero carecen de simetría traslacional. Más aún, ellos poseen simetría rotacional no cristalográfica asociados con los ejes de simetría de orden 5 (icosaédrica (i)), 8 (octagonal), 10 (decagonal) y 12 (dodecagonal) que son prohibidas clásicamente¹ [Stadnik 99]. **Shechtman en 1982 descubre el primer material cuasicristalino binario en el sistema Al-Mn obtenido por enfriamiento rápido; este descubrimiento es reportado en 1984 por Shechtman y colaboradores** [Shechtman 84]. Desde ese momento cientos de sistemas cuasicristalinos fueron encontrados, entre ellos están, los cuasicristales ternarios termodinámicamente estables i-Al-Cu-(Fe/Ru/Os) [Tsai 87] y i-Al-Pd-(Mn/Re) [Tsai 90]. En el año 2009, un hallazgo mineralógico ofreció evidencia de que los cuasicristales podrían formarse de manera natural bajo las condiciones geológicas adecuadas. Fue así, que **los científicos Bindi, Steinhardt, Yao y Lu reportaron por primera vez la ocurrencia natural de los cuasicristales** en un nuevo tipo de mineral encontrado en las montañas de Koryak

¹ Debido a la cristalografía que se conocía antes de 1991.

en Rusia [Bindi 09]. Esta muestra era un aglomerado de granos superiores a 0.1 milímetros en tamaño de varias fases, mayormente khatyrkita, cupalita (conteniendo zinc o hierro) y la fase cuasicristalina $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$. Los granos de cuasicristal que Bindi y colaboradores [Bindi 09] obtuvieron fueron de alta calidad cristalina iguales a los de los mejores especímenes de laboratorio [Steinhardt 11].

En el año 2011 se otorgó el Premio Nobel en Química al descubridor de los cuasicristales Dan Shechtman, porque su descubrimiento (de los cuasicristales) reveló un nuevo principio para el empaquetamiento de átomos y moléculas.

Desde el descubrimiento de los cuasicristales se dedicó enormes esfuerzos para determinar la estructura atómica de los mismos. Se encontró que estos materiales presentan un ordenamiento de largo alcance pero sin periodicidad, en realidad son estructuras aperiódicas; es decir, existe una regla de formación para hallar las posiciones de los sitios de red pero dicha regla de formación no presenta periodicidad², que es contrario a lo que sucede en los materiales cristalinos que sí presentan periodicidad. Debido a la carencia de periodicidad de los cuasicristales no se pueden aplicar las teorías estándares para los cristales para hallar las propiedades físicas de los mismos. Por ejemplo, para hallar las propiedades de transporte electrónico de los cuasicristales no se pueden aplicar las ecuaciones de transporte de Boltzmann-Bloch [Ashcroft 76] porque estos materiales no presentan periodicidad. Entonces, para hallar las propiedades físicas se deben desarrollar o aplicar métodos (o teorías) alternativos. La forma alternativa fue considerar que existen fases cristalinas cercanas a los cuasicristales que son denominados aproximantes. *Un aproximante es un compuesto que tiene un ordenamiento local y a mediano alcance similar a la de un cuasicristal, pero sin embargo es un cristal* [Elser 85]. La determinación de la estructura atómica de un aproximante es de gran ayuda, puesto que se puede aplicar un análisis estructural convencionalmente usado en cristales.

Los cuasicristales forman parte de la familia de las aleaciones metálicas complejas que tienen simetría rotacional pero no traslacional. Las aleaciones metálicas complejas son sistemas metálicos basados en estructuras cristalinas con celdas unitarias gigantes que pueden abarcar más de 1000 átomos por celda [Urban 04]. Al igual que los amorfos las aleaciones metálicas complejas presentan propiedades físicas diferentes a los cristales, debido tanto a la complejidad de su es-

² Por ejemplo, una cadena de Fibonacci puede ser construido por dos segmentos diferentes, uno largo y otro corto el cual es representado en la literatura como L (del inglés *large*) y S del inglés *short*, respectivamente. La regla de construcción es reemplazar S con L y L con LS , de la siguiente manera:

$$\begin{array}{c} S \\ L \\ LS \\ LSL \\ LSLLS \\ LSLLSLSL \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{array}$$

Podemos apreciar de la construcción que la cadena de Fibonacci no presenta periodicidad.

estructura como a su composición química (mire [Dolinšek 05]). De esta manera, **los cuasicristales presentan propiedades físicas sorprendentes e inusuales que pueden ser aplicadas para posibles aplicaciones tecnológicas** [Gibbons 99, Dubois 05]. Entre las propiedades inusuales tenemos: (i) La resistividad eléctrica alcanza valores no metálicos, de órdenes de magnitud entre $10^3 - 10^7 \mu\Omega\text{cm}$, que no son esperados en materiales formados por 60 – 70 % de aluminio (elemento conocido como un buen conductor) [Pierce 93a]. Por ejemplo, la resistividad eléctrica para los cuasicristales (a 4 K) son: $1122 \mu\Omega\text{cm}$ en $i\text{-Al}_{72}\text{Pd}_{19.5}\text{Mn}_{8.5}$ [Bilušić 02], $6250 \mu\Omega\text{cm}$ en $i\text{-Al}_{62.5}\text{Cu}_{24.5}\text{Fe}_{13}$ y $14300 \mu\Omega\text{cm}$ en $i\text{-Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ru}_{15}$ [Pierce 93a], y $1.5 \times 10^6 \mu\Omega\text{cm}$ en $i\text{-Al}_{70.5}\text{Pd}_{21}\text{Re}_{8.5}$ [Pierce 94]. (ii) El coeficiente Hall y la termopotencia tienen una fuerte e inusual dependencia con la temperatura [Biggs 90, Biggs 91, Pierce 93a]. Por ejemplo, la termopotencia tiene valores grandes, puede ser positiva o negativa (por ejemplo, a 300 K, tiene el valor $45 \mu\text{V/K}$ en $i\text{-Al}_{62.5}\text{Cu}_{24.5}\text{Fe}_{13}$ y $-23 \mu\text{V/K}$ en $i\text{-Al}_{62.5}\text{Cu}_{26.5}\text{Fe}_{11}$) e incluso puede hacer transiciones de valores negativos a positivos al incrementar la temperatura (por ejemplo, para $i\text{-Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ru}_{15}$ a 50 K la termopotencia es $-13 \mu\text{V/K}$ mientras que a 300 K es $28 \mu\text{V/K}$) [Pierce 93a]. (iii) Los cuasicristales tienen una inherente baja conductividad térmica, sus valores son menores que 10 W/m-K para temperaturas dentro del rango de 2 a 1000 K. A temperatura ambiente, sus valores están típicamente entre 2 y 3 W/m-K (mire [Tritt 01b]); por ejemplo, para $i\text{-Al}_{70.8}\text{Pd}_{20.9}\text{Mn}_{8.3}$ es 1.6 W/m-K [Pope 99]. Más aún, la conductividad eléctrica se incrementa cuando la temperatura aumenta (mire [Poon 92]). Esta dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura es un comportamiento opuesto a lo que sucede en los metales. Estas propiedades inusuales que tienen los cuasicristales se deben, en parte, a que estos materiales presentan una baja densidad de estados electrónicos (pseudogap), en comparación con los metales, en la energía de Fermi, correspondiendo entre $\sim 1/3$ (para el sistema Al-Cu-Fe [Klein 91, Pierce 93a]) y $\sim 1/10$ (para el sistema Al-Pd-Re [Pierce 94]) del valor para aluminio puro. En cierto sentido la propiedad más inesperada en los cuasicristales es la llamada *regla inversa de Matthiessen* [Mayou 93, Madel 00] la cual nos dice que la conductividad eléctrica resultante es la suma de conductividades eléctricas debido a cada mecanismo de transporte. Esto es opuesto a lo que sucede en metales normales donde el incremento de la resistividad eléctrica debido a varias fuentes de dispersión es aditiva [Ashcroft 76]. Otro punto importante que hay que notar es el magnetismo que presentan algunos cuasicristales; por ejemplo, el sistema Al-Pd-Mn [Fukamichi 99, Dolinšek 02] y el cuasicristal $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ [Dolinšek 07] presentan magnetismo intenso y débil, respectivamente. Esto conlleva a que en dichos materiales se presente un mínimo en la conductividad eléctrica. Fenómeno similar que fue observado en la resistividad eléctrica de las aleaciones metálicas con impurezas de metal de transición diluidas, donde dependiendo de la concentración del metal de transición se produce el efecto Kondo o la interacción RKKY³ (mire [Mizutani 01]).

Los cuasicristales son atractivos tecnológicamente debido a que estos tienen propiedades físicas y químicas inusuales. Las propiedades más excitantes para aplicaciones industriales son su bajo coeficiente de fricción [Dubois 00, Brunet 00], alta dureza [Wolf 01], baja energía superficial [Dubois 00, Belin 00] y buena resistencia al desgaste [Sordelet 98]. Más aún, estudios experimentales [Pope 99, Bilušić 01] y teóricos [Maciá 00d, Maciá 01] indican que los cuasicristales son candidatos potenciales para aplicaciones termoeléctricas, debido a la inhe-

³ La notación RKKY se refiere a Ruderman, Kittel, Kasuya y Yosida.

rente baja conductividad térmica (sus valores son menores que 10 W/m-K [Tritt 01b]) y los altos valores de la termopotencia (por ejemplo, a 300 K adquiere valores de 85 $\mu\text{V/K}$ para $i\text{-Al}_{70.8}\text{Pd}_{20.9}\text{Mn}_{8.3}$ [Pope 99]) así como también su amplio rango de conductividades eléctricas, $0.01\text{-}1000 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ para temperaturas dentro del rango de 0.4 a 1000 K (por ejemplo, a 4 K la conductividad eléctrica para el sistema Al-Pd-Re es del orden de $0.1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ [Pierce 94, Haberkern 00, Delahaye 01] mientras que para el sistema Al-Cu-Fe es del orden de $100 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ [Klein 91, Mayou 93, Pierce 93a]).

El objetivo del presente trabajo es analizar la influencia de los espines sobre los coeficientes de transporte electrónico en cuasicristales icosaédricos. En particular, se determinan la conductividad eléctrica, la termopotencia y la contribución electrónica a la conductividad térmica. También se analiza el comportamiento del número de Lorenz. La influencia de los espines sobre los coeficientes de transporte son modelados incluyendo en la conductividad espectral una función Gaussiana la cual permite, empleando la regla inversa de Matthiessen, obtener resultados que están en buen acuerdo con los resultados experimentales (tomados de la ref. [Dolinšek 07]). Más aún, para el caso de la conductividad eléctrica, el modelo determina la temperatura en la cual se presenta un mínimo en la conductividad eléctrica.

El plan de trabajo que seguiremos es el siguiente. En el capítulo 2 se revisan algunos conceptos básicos, tales como las técnicas para medir los coeficientes de transporte, la formulación de Chester-Thellung Kubo-Greenwood para determinar estos coeficientes de transporte y la influencia del magnetismo en el transporte electrónico. En el capítulo 3 se presentan brevemente las propiedades estructurales de los cuasicristales, tales como las simetrías rotacionales cristalográficamente prohibidas, los principios básicos de la cuasicristalografía donde se presenta la formulación del método de corte y proyección para un ejemplo específico el cual es comparado con el resultado obtenido por el método de proyección de una banda, un enfoque experimental sobre los cuasicristales. Además se indica como la cuasiperiodicidad afecta las propiedades electrónicas de los cuasicristales. La influencia del magnetismo en el transporte electrónico de los cuasicristales se presenta en el capítulo 4. Por ejemplo, se comenta sobre el pseudogap en la densidad de estados electrónicos presente en estos materiales, la conductividad espectral considerando tanto el transporte de carga eléctrica; modelado por la inversa de la suma de dos Lorentzianas (que toma en cuenta los efectos Hume-Rothery e hibridización de los orbitales sp de aluminio y d del metal de transición), como la contribución de los espines; modelado por una función Gaussiana (efectos magnéticos), en la conductividad espectral. Las expresiones analíticas para los coeficientes de transporte electrónico, la determinación de la temperatura en la cual ocurre un mínimo en la conductividad eléctrica y la importancia de la contribución magnética en los coeficientes de transporte también son resultados presentados en este capítulo. En el capítulo 5 se muestran aplicaciones del modelo propuesto en el capítulo 4 para tres ejemplos específicos tales como los cuasicristales policristalinos $i\text{-Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ y $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (sólido y nanoestructurado), y monocristalino $i\text{-Al}_{70.8}\text{Pd}_{20.9}\text{Mn}_{8.3}$. Finalmente, en el capítulo 6 se presentan las conclusiones de la tesis.

Capítulo 2

Conceptos básicos

En este capítulo se discute brevemente como se miden los coeficientes de transporte electrónico. En particular, la conductividad eléctrica, termopotencia, la conductividad térmica. También se presenta la formulación de Chester-Thellung Kubo-Greenwood para determinar los coeficientes de transporte. Finalmente se presenta la influencia del magnetismo en el transporte electrónico.

2.1. Técnicas para medir los coeficientes de transporte

2.1.1. Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica, σ , es la constante de proporcionalidad entre la densidad de corriente eléctrica \vec{j}_e que fluye a lo largo de la muestra y el campo eléctrico externo \vec{E} que promueve el flujo de los transportadores de carga:

$$\vec{j}_e = \sigma \vec{E}. \quad (2.1)$$

Esta ecuación se conoce como la ley de Ohm.

La conductividad eléctrica se define como la capacidad que tiene un material para conducir la corriente eléctrica. La unidad de esta cantidad es $(\Omega \text{ cm})^{-1}$.

La conductividad eléctrica se obtiene de la inversa de la resistividad eléctrica, ρ , la cual se mide típicamente por el método de cuatro puntas: dos contactos para medir la corriente y otros dos para la medida del voltaje (mire figura 2.1). Otro método usual de medida de resistividad eléctrica es el de Van der Pauw (mire [Rowe 95]) en el que la muestra puede ser de forma arbitraria (aunque homogénea en composición y espesor) y los contactos se pueden colocar en cualquier punto del contorno. La única restricción es que la muestra ha de ser delgada. El método de Van der Pauw se usa comúnmente para caracterizar eléctricamente películas finas. La principal ventaja del método de cuatro puntas es que nos permite eliminar el efecto de las resistencias de los cables y contactos en la lectura de la diferencia de potencial sobre la muestra.

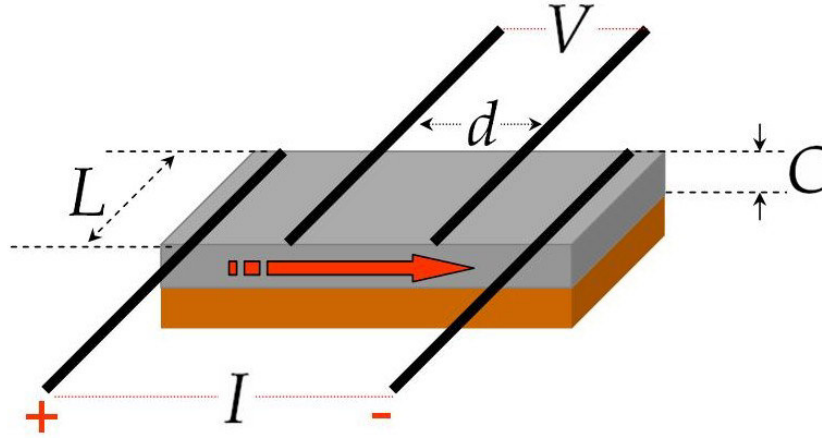


Figura 2.1: Configuración convencional de los contactos para medir la resistividad eléctrica de una muestra en la forma de un paralelepípedo. I corresponde a la corriente de entrada y V al voltaje de respuesta.

En el caso más simple, teniendo una muestra homogénea e isotrópica y, además, en forma de paralelepípedo (mire figura 2.1), el cálculo de la resistividad eléctrica está dado por:

$$\rho = R \frac{LC}{d}, \quad (2.2)$$

donde R representa la resistencia eléctrica y es obtenida de la ley de Ohm¹, $R = V/I$. En general, este método exige que la distancia entre los extremos, por donde pasa la corriente, sea suficientemente grande en relación a d para que así la corriente sea homogénea en la región central (d), donde se mide el voltaje.

2.1.2. Termopotencia (o coeficiente Seebeck)

El efecto de que un campo eléctrico es generado por un gradiente de temperatura, en un circuito abierto, se conoce como efecto Seebeck.

Cuando se establece un gradiente de temperatura, ∇T , en un circuito abierto², es decir $\vec{j}_e = \vec{0}$, los electrones (los conductores térmicos) fluyen hacia la unión (*junction*) de menor temperatura como se muestra en la figura 2.2.b. Esto causa un exceso de carga negativa en la unión de menor temperatura y un defecto de carga negativa en la unión de mayor temperatura. Consecuentemente, este proceso genera un campo eléctrico (tal que se oponga al campo eléctrico, \vec{E}' , creado por el desequilibrio de carga eléctrica) que se opone al flujo térmico de electrones, el cual está dado por

$$\vec{E} = S \nabla T. \quad (2.3)$$

¹ Si tenemos un material homogéneo e isotrópico la Ec. (2.1) se convierte en $R = V/I$.

² Que consta de dos conectores eléctricos.

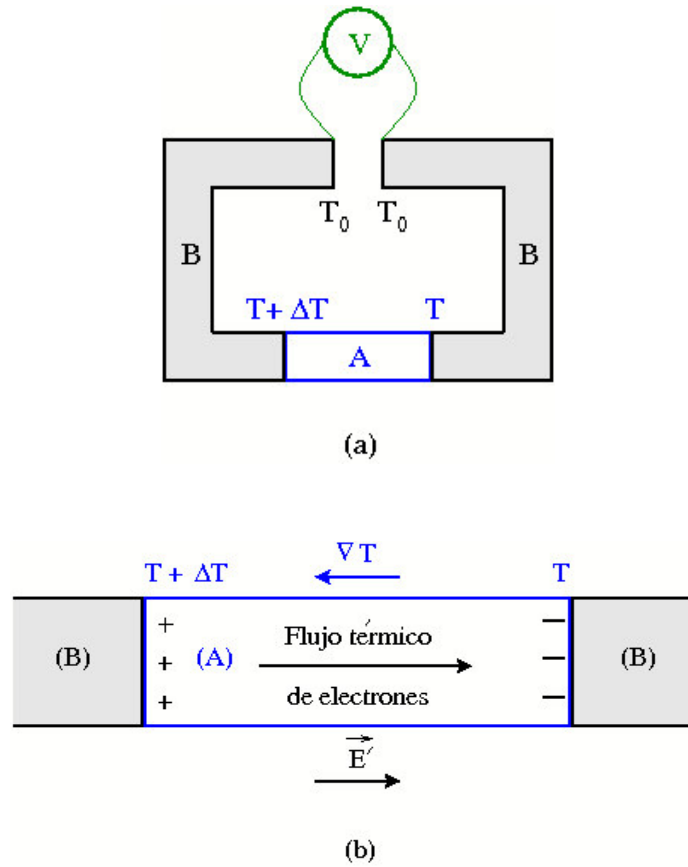


Figura 2.2: (a) Circuito para la medida de la termopotencia, donde V es el voltímetro y T_0 es la temperatura en común en ambos extremos de los conectores, y (b) un gradiente de temperatura ∇T en un circuito abierto induce un campo eléctrico \vec{E} en la dirección opuesta al campo eléctrico \vec{E}' creado por el desequilibrio de carga eléctrica. El acoplamiento está formado por dos materiales, donde uno de ellos es la muestra de referencia, B, y el otro es la muestra, A, en la cual se desea determinar la termopotencia.

La constante de proporcionalidad, S , se conoce como termopotencia o coeficiente Seebeck. La unidad de la termopotencia es $\mu\text{V/K}$.

Note que debido al gradiente de temperatura, la medida de la termopotencia requiere de una muestra de referencia³ cuya termopotencia es conocida. Por ejemplo, superconductores de alta temperatura crítica T_c (~ 130 K) pueden ser empleados para una medida debido a que ellos tienen termopotencia cero [Ashcroft 76].

Tradicionalmente las mediciones de termopotencia se han efectuado utilizando el método integral o el diferencial. El primer método requiere de muestras suficientemente largas y capaces de soportar grandes gradientes térmicos. Sin embargo, cuando se desean medir monocristales

³ La medida de la termopotencia se realiza en un circuito que consta de dos conectores eléctricos, donde uno de ellos es la muestra de referencia y el otro es la muestra en la cual se desea determinar la termopotencia.

o muestras frágiles y pequeñas es necesario utilizar el método diferencial (mire [Rodriguez 92]).

Con el método diferencial la termopotencia está dada por una medida de la razón entre el termovoltaje (magnitud del campo eléctrico), ΔV , y la diferencia de temperatura (magnitud del gradiente de temperatura), ΔT , a lo largo de los dos materiales (uno es la muestra de referencia, B, y el otro es la muestra, A, en la cual se desea determinar la termopotencia) que forman el acoplamiento

$$S_{BA} = \frac{\Delta V}{\Delta T}, \quad (2.4a)$$

donde $S_{BA} = S_A - S_B$ es el valor medido de la termopotencia, que incluye las contribuciones de los dos materiales que forman el acoplamiento. Es decir, la termopotencia de la muestra de referencia, S_B , y el de la muestra en la cual se desea determinar la termopotencia, S_A . Puesto que $S_B = 0^4$, entonces la Ec. (2.4a) se convierte en

$$S_{BA} = S_A \equiv S = \frac{\Delta V}{\Delta T}. \quad (2.4b)$$

2.1.3. Conductividad térmica

La conductividad térmica es la constante de proporcionalidad entre la densidad de corriente térmica \vec{j}_t que fluye a lo largo de la muestra y el gradiente de temperatura ∇T que promueve el flujo de los transportadores de energía:

$$\vec{j}_t = -\kappa \nabla T. \quad (2.5)$$

Esta ecuación se conoce como la ley de Fourier.

La conductividad térmica es positiva, puesto que el flujo de corriente térmica (que está en la misma dirección al vector \vec{j}_t) se opone a la dirección del gradiente de temperatura. En otras palabras, la dirección del flujo de corriente térmica va del extremo de mayor temperatura al de menor temperatura⁵, mientras que, la dirección del gradiente de temperatura es del extremo de menor temperatura al de mayor temperatura. La unidad de la conductividad térmica es W/m-K.

Existen diversas técnicas para medir la conductividad térmica, dependiendo del rango de temperaturas que se desea cubrir y del tipo de material (sólida o película delgada). Algunas de dichas técnicas son: **el método *steady-state*, la técnica *3w* y las medidas de difusividad térmica**⁶ [Drabble 61, Rowe 95, Tritt 01a, Tritt 04]. Cada una de estas técnicas tiene sus propias ventajas y sus limitaciones inherentes. Por ejemplo, el método *steady-state* es aplicable en materiales sólidos y a bajas temperaturas (< 1000 K), la técnica *3w* es aplicable a materiales en forma de películas delgadas con diversos rangos de temperaturas de aplicabilidad y las medidas

⁴ La muestra de referencia generalmente es superconductora, por lo cual su termopotencia es cero [Ashcroft 76].

⁵ Puesto que los transportadores térmicos fluyen del extremo de mayor temperatura al de menor temperatura.

⁶ Con esta técnica se determina indirectamente la conductividad térmica.

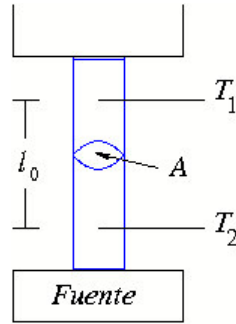


Figura 2.3: Representación esquemática del montaje experimental para medir la conductividad térmica.

de difusividad térmica son aplicables a altas temperaturas (> 1000 K) para materiales sólidos o en películas delgadas.

Con el método *steady-state* la conductividad térmica se determina a partir de la siguiente relación

$$\kappa = \frac{Q_t l_0}{A \Delta T}, \quad (2.6)$$

donde, Q_t es la potencia térmica que fluye a través de la muestra, l_0 es la longitud que existe entre las termocuplas, A es la sección transversal de la muestra a través de la cual la potencia fluye y ΔT es la diferencia de temperatura que existe entre las dos medidas que indican las termocuplas.

En la figura 2.3 se representa esquemáticamente el montaje experimental para medir la conductividad térmica. En uno de los extremos de la muestra se une un resistor térmico para que genere la fuente de potencia. Así, se tendría que $Q_t = I^2 R$, donde R es la resistencia del resistor e I es la corriente eléctrica que se suministra a este resistor.

Por otro lado, existen otras técnicas o aparatos que miden casi simultáneamente los coeficientes de transporte electrónico. Por ejemplo, Pope, Littleton y Tritt [Pope 01] describen un aparato que mide casi simultáneamente la termopotencia y la resistividad eléctrica en un rango de 10 K a 300 K. Este aparato es aplicable en muestras sólidas, *bulk*, ($\approx 2 \times 2 \times 8$ mm³) o muestras tipo hilo, *needle-like*, ($\approx 0.1 \times 0.05 \times (2-3)$ mm³). Bougrine y colaboradores [Bougrine 00] describen un aparato que mide simultáneamente la termopotencia y la conductividad térmica en un rango de 20 K a 300 K. La principal ventaja de estos aparatos es que miden varios coeficientes de transporte simultáneamente en un tiempo menor al que se realizaría si se midieran los coeficientes de transporte separadamente. Más aún, estas medidas dan resultados eficientes que son comparables a los resultados que se obtendrían con las técnicas usuales para medir cada coeficiente de transporte por separado.

2.1.4. Figura de mérito

La figura de mérito es una cantidad que nos indica la eficiencia de un material termoeléctrico. Este es un coeficiente de transporte que depende de la conductividad eléctrica, la termopotencia y

la conductividad térmica. Se encuentra que ella depende de las propiedades del material a través del parámetro adimensional $Z \cdot T$, donde

$$Z \cdot T = \frac{T \sigma S^2}{\kappa}. \quad (2.7)$$

La cantidad Z es llamada la figura de mérito en unidades inversa de la temperatura, y $Z \cdot T$ es frecuentemente conocida como la figura de mérito adimensional. Este parámetro sirve como indicador para determinar la eficiencia de un material termoeléctrico.

La figura de mérito adimensional se puede medir directa o indirectamente. La técnica de *Z-Meters* (o técnica de Harman) es un método directo para obtener $Z \cdot T$ de un material (mire [Tritt 01a]), mientras que el método indirecto para obtener la figura de mérito sería a través de la Ec. (2.7), donde se tendría que medir primero σ , S y κ a una misma temperatura y, luego, recién se podría obtener $Z \cdot T$. La desventaja de este método es que generalmente las medidas σ , S y κ se dan a distintas temperaturas y no a una misma temperatura.

2.2. Efectos termoeléctricos lineales

Los efectos termoeléctricos son fenómenos asociados con flujos simultáneos de corrientes eléctricas y térmicas en un sistema. A continuación se presentan las ecuaciones de respuesta lineal que describen a estos fenómenos termoeléctricos.

2.2.1. Ecuaciones de respuesta lineal

La teoría de respuesta lineal postula que la reacción de un sistema de muchos cuerpos depende linealmente de la *fuerza*⁷ aplicada [Mahan 90]. Por ejemplo, un campo eléctrico, \vec{E} , y un gradiente de temperatura, ∇T , producen densidades de corrientes eléctrica, \vec{j}_e , y térmica, \vec{j}_t , respectivamente. Así, la respuesta de un sistema a los agentes externos \vec{E} y ∇T , hasta un orden lineal, están dados por una forma compacta y general [Callen 85],

$$\vec{j}_e = \mathcal{L}_{11} \vec{E} - \frac{1}{|e|T} \mathcal{L}_{12} \nabla T \quad (2.8a)$$

$$\vec{j}_t = \frac{1}{|e|} \mathcal{L}_{21} \vec{E} - \frac{1}{e^2 T} \mathcal{L}_{22} \nabla T. \quad (2.8b)$$

Los coeficientes cinéticos \mathcal{L}_{ij} son la clave para calcular las propiedades de transporte teóricamente. Las relaciones de Onsager especifican que en la ausencia de un campo magnético $\mathcal{L}_{12} = \mathcal{L}_{21}$. En general, los \mathcal{L}_{ij} son tensores (matrices), pero en el caso isotrópico (que es el considerado en el presente estudio) los coeficientes cinéticos son cantidades escalares.

⁷ Aquí, la fuerza es un agente externo que puede ser un campo eléctrico, un gradiente de temperatura o un campo magnético.

2.2.2. Coeficientes de transporte

En la ausencia de ∇T , la conductividad eléctrica es la constante de proporcionalidad entre la densidad de corriente eléctrica y el campo eléctrico (ley de Ohm). Así, tomando $\nabla T = \vec{0}$ en la Ec. (2.8a), se obtiene

$$\sigma = \mathcal{L}_{11}. \quad (2.9)$$

El campo eléctrico generado por un gradiente de temperatura en un circuito abierto se conoce como efecto Seebeck. Así, la constante de proporcionalidad entre el campo eléctrico y el gradiente de temperatura se conoce como termopotencia. Tomando $\vec{j}_e = \vec{0}$ en la Ec. (2.8a), se obtiene

$$S = \frac{1}{|e|T} \frac{\mathcal{L}_{12}}{\mathcal{L}_{11}}. \quad (2.10)$$

La ley de Fourier nos da la relación entre la densidad de corriente térmica y el gradiente de temperatura, $\vec{j}_t = \kappa(-\nabla T)$, donde κ es la conductividad térmica. Así, tomando $\vec{j}_e = \vec{0}$ en la Ec. (2.8a), se obtiene, de la Ec. (2.8b), la contribución electrónica a la conductividad térmica

$$\kappa_e = \frac{1}{e^2 T} \frac{\mathcal{L}_{22}\mathcal{L}_{11} - \mathcal{L}_{12}^2}{\mathcal{L}_{11}}, \quad (2.11)$$

puesto que, en la ausencia de campo magnético, se tiene que $\mathcal{L}_{12} = \mathcal{L}_{21}$.

La ley empírica de Wiedemann-Franz nos dice que el cociente entre la contribución electrónica a la conductividad térmica y la conductividad eléctrica depende linealmente de la temperatura ($\kappa_e/\sigma = LT$). Así, se tiene que el número de Lorenz, L , está dado por la razón entre la contribución electrónica a la conductividad térmica y del producto de la temperatura con la conductividad eléctrica; es decir

$$L = \frac{\kappa_e}{T\sigma}. \quad (2.12)$$

Para la mayoría de metales esta relación se reduce a $L_0 = \kappa_e/T\sigma$, donde $L_0 = \pi^2 k_B^2 / 3e^2 = 2.44 \times 10^{-8} \text{ (V/K)}^2$.

En general, la conductividad térmica, κ , de un material puede expresarse como $\kappa = \kappa_e + \kappa_r$, donde κ_e y κ_r son las contribuciones electrónica y de la red⁸ a la conductividad térmica, respectivamente. Así, se tiene que determinar primero κ_r para poder calcular la conductividad térmica (pues κ_e está dado por la Ec. (2.11)) y por consiguiente determinar $Z \cdot T$. En el apéndice D se analiza un modelo para κ_r para el caso de los cuasicristales.

2.2.3. Formalismo de Chester-Thellung Kubo-Greenwood (CTKG)

Para determinar los coeficientes de transporte, tales como los mencionados líneas arriba (Ecs. (2.9) - (2.12)), es necesario conocer los coeficientes cinéticos, \mathcal{L}_{ij} . Así, usando el formalismo de

⁸ Por ejemplo, los fonones, las impurezas, entre otros.

CTKG [Chester 61, Kubo 57, Greenwood 58] los coeficientes cinéticos se determinan a partir de la relación

$$\mathcal{L}_{ij} = (-1)^{i+j} \int d\varepsilon \hat{\sigma}(\varepsilon) (\varepsilon - \mu)^{i+j-2} \left\{ -\frac{\partial f(\varepsilon, \mu, T)}{\partial \varepsilon} \right\}, \quad (2.13)$$

donde: $f(\varepsilon, \mu, T) = \{1 + [\exp(\varepsilon - \mu)/k_B T]\}^{-1}$ es la función de distribución de Fermi-Dirac, $\hat{\sigma}(\varepsilon)$ es la llamada **conductividad espectral la cual incluye las características más relevantes del material bajo estudio**, y

$$\mu(T) \approx \varepsilon_F - \frac{b}{2} \left\{ \frac{\hat{n}'(\varepsilon)}{\hat{n}(\varepsilon)} \right\}_{\varepsilon_F} T^2 = \varepsilon_F - \mathcal{E} T^2, \quad (2.14)$$

es el potencial químico [Ashcroft 76] con $b = (\pi^2/3)k_B^2$. $\hat{n}(\varepsilon)$ es la densidad de estados electrónicos (DOS) y $\hat{n}'(\varepsilon)$ es su derivada con respecto a la energía ε .

La conductividad espectral, $\hat{\sigma}(\varepsilon)$, se determina a partir de la relación de Einstein,

$$\hat{\sigma}(\varepsilon) = 2 \frac{e^2}{\Omega} \hat{n}(\varepsilon) \hat{D}(\varepsilon), \quad (2.15)$$

donde $\hat{D}(\varepsilon)$ es la difusividad electrónica, $\hat{n}(\varepsilon)$ es la DOS y Ω es el volumen del sistema. **Si se supone que la difusividad electrónica no cambia con la energía, entonces, las características de la DOS alrededor de la energía de Fermi⁹ pueden extrapolarse a la conductividad espectral y de ahí, por intermedio de los \mathcal{L}_{ij} , a las propiedades de transporte.** En consecuencia, primero se debe determinar la DOS para luego conocer la forma funcional de $\hat{\sigma}(\varepsilon)$. La densidad de estados electrónicos se puede determinar tanto experimental, por ejemplo, utilizando la técnica de Espectroscopía de Fotoemisión (mire [Mizutani 01]), como teóricamente, por ejemplo, utilizando la siguiente relación, $\hat{n}(\varepsilon) = \sum_i \delta(\varepsilon - \varepsilon_i)$, donde se tiene que resolver primero la ecuación de Schrödinger para así hallar los valores propios de energía ε_i . Así extrapolando las características de la DOS, alrededor de la energía de Fermi, a la conductividad espectral se pueden obtener las formas funcionales para esta cantidad. A continuación se presentan modelos de conductividad espectral que diversos autores proponen, para hallar (por intermedio de los \mathcal{L}_{ij} , Ec. (2.13)) los coeficientes de transporte de ciertos sistemas.

Modelos de conductividad espectral

Diversos modelos de conductividad espectral fueron propuestos para explicar la dependencia con la temperatura de los coeficientes de transporte, Ecs. (2.9) - (2.12). Para sistemas con la energía de Fermi cerca del borde de la banda de conducción, ε_c , en que la **transición metal-aislante** ocurre, se emplea $\hat{\sigma}(\varepsilon) = \sigma_0(\varepsilon - \varepsilon_c)^\nu$ para $\varepsilon > \varepsilon_c$, en otra parte $\hat{\sigma}(\varepsilon) = 0$ para $\varepsilon \leq \varepsilon_c$, donde σ_0 es una constante y ν es el índice de conductividad [Enderby 94, Villagonzalo 99].

Enderby y Barnes [Enderby 90] emplearon un modelo similar de conductividad espectral para **semiconductores líquidos** a altas temperaturas: $\hat{\sigma}(\varepsilon) = \alpha_v(\varepsilon_v - \varepsilon)$ para $\varepsilon < \varepsilon_v$ y $\hat{\sigma}(\varepsilon) = \alpha_c(\varepsilon - \varepsilon_c)$ para $\varepsilon > \varepsilon_c$, en otra parte $\hat{\sigma}(\varepsilon) = 0$ para $\varepsilon_v \leq \varepsilon \leq \varepsilon_c$, donde α_v, α_c son constantes,

⁹ Por que los fenómenos de transporte están relacionados con las energías próximas a la energía de Fermi.

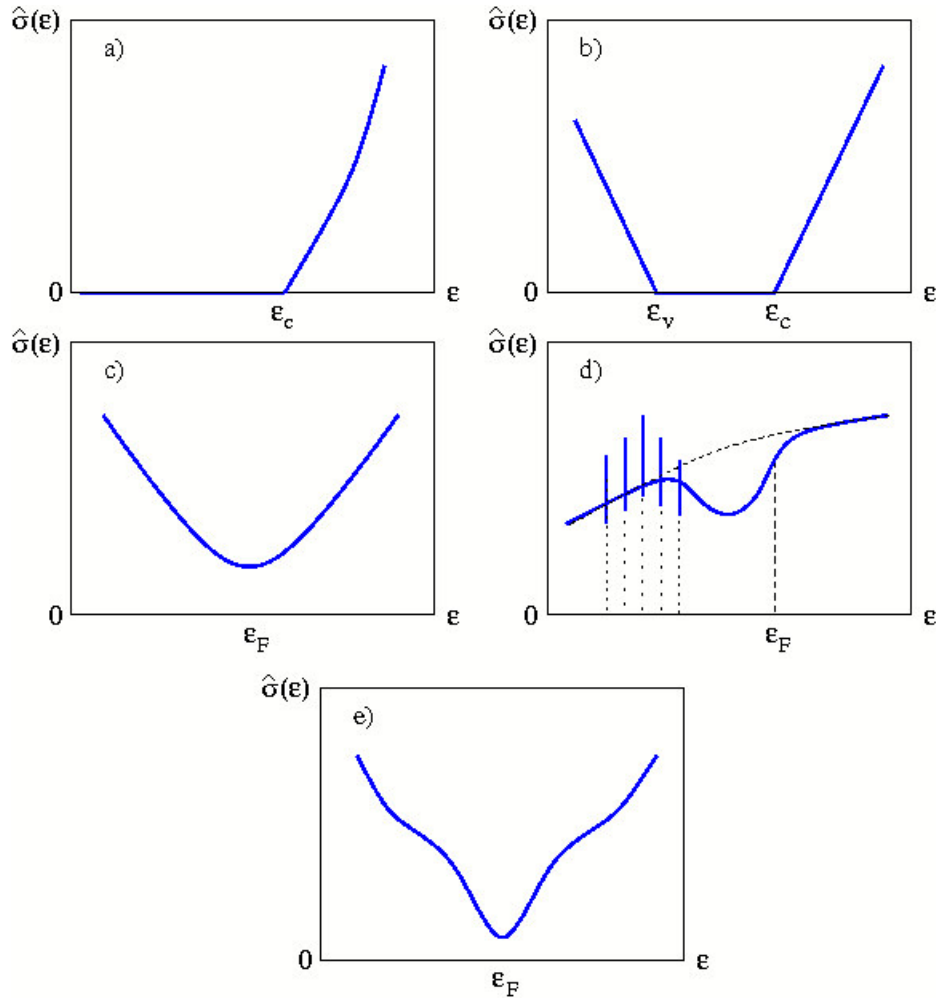


Figura 2.4: Representación esquemática de los diferentes modelos de conductividad espectral: a) un modelo para sistemas cerca de la transición metal-aislante, b) un modelo para semiconductores líquidos, c) un modelo para aleaciones metálicas complejas, d) un modelo para cuasicristales considerando la estructura *spiky* y e) otro modelo para cuasicristales que simula los efectos Hume-Rothery e hibridización *sp-d*. Mire texto para detalles.

y ϵ_v , ϵ_c son los bordes de las bandas de valencia y de conducción, respectivamente. El gap de energía, medido por $\epsilon_g = \epsilon_c - \epsilon_v$, toma valores de 0 a 500 meV [Enderby 90].

Dolinšek y colaboradores emplearon un modelo de conductividad espectral para **aleaciones metálicas complejas** en el sistema Al-Pd-Mn [Dolinšek 05]: $\hat{\sigma}(\epsilon) = F_0 + F_1(\epsilon - \mu) + F_2(\epsilon - \mu)^2$, donde los F_i son constantes y μ es el potencial químico. Estos modelos de conductividad espectral son esquemáticamente mostrados en la figura 2.4. Mayor información acerca de la dependencia con la temperatura de la conductividad eléctrica obtenida con dichos modelos de conductividad espectral puede ser encontrado en la ref. [Espinoza 09].

En cuasicristales, las medidas experimentales de la conductividad eléctrica y termopotencia realizados por Pierce y colaboradores [Pierce 93a, Pierce 93b] indican la presencia de un pseudogap (con un ancho $\sim 0.1 - 0.2$ eV) en la conductividad espectral. Ellos ajustaron la conductividad eléctrica empleando una conductividad espectral parabólica, que simula un pseudogap en la conductividad espectral: $\hat{\sigma}(\varepsilon) = A + B|\varepsilon - \varepsilon_F|^2$. El intento para ajustar la termopotencia da resultados *arbitrarios*; sin embargo, la termopotencia y el coeficiente Hall pueden explicarse *cualitativamente*. Por el lado de la teoría, Fujiwara empleó una forma parabólica para la conductividad espectral con una estructura fina oscilatoria (forma sinusoidal) adicional, que debe simular la estructura *spiky* [Fujiwara 93]: $\hat{\sigma}(\varepsilon) = 1.5[(\varepsilon - \mu)^2 + 1] + \sin[1000/j(\varepsilon - \mu)]$, donde μ es el potencial químico. Este modelo explica *cualitativamente* las tendencias de la termopotencia observada experimentalmente.

Maciá introduce una DOS compuesta de tres partes [Maciá 00c]: i) una forma tipo electrón libre¹⁰ (debido al alto contenido de aluminio que presentan muchos cuasicristales) lejos de la energía de Fermi, ii) una forma parabólica alrededor de la energía de Fermi (simula el pseudogap Hume-Rothery) y iii) una estructura *spiky* modelada por la suma de funciones delta en ciertas energías, mire figura 2.4.d. La conductividad espectral es obtenida considerando la relación de Einstein, Ec. (2.15), con la difusividad electrónica independiente de la energía ($\hat{D}(\varepsilon) = D_0$). Este modelo fue empleado satisfactoriamente para explicar la conductividad eléctrica de muestras i-Al-Cu-Ru [Maciá 00c]. Para este fin, la estructura *spiky* fue elegida lejos de la energía de Fermi. Sin embargo, la regla inversa de Matthiessen (válida para cuasicristales) [Mayou 93, Madel 00] no puede ser encontrada, como fue mencionado por Maciá [Maciá 00c].

Landauro y Solbrig basándose en resultados *ab-initio* propusieron un modelo de conductividad espectral [Landauro 00] que puede explicar, tanto *cualitativa* como *cuantitativamente*, los coeficientes de transporte [Landauro 00, Landauro 02]. Este modelo está dado por la inversa de la suma de dos Lorentzianas. Así, las dos Lorentzianas simulan dos pseudogaps en la conductividad espectral (mire figura 2.4.e): un pseudogap ancho debido al efecto Hume-Rothery y un pseudogap fino (angosto) debido al efecto de hibridización *sp-d*. Efectivamente, cuando Dolinšek y colaboradores aplicaron este modelo de conductividad espectral para obtener los coeficientes de transporte del cuasicristal i-Al₆₄Cu₂₃Fe₁₃, que presenta magnetismo débil [Dolinšek 07], obtuvieron resultados que se encuentran en buen acuerdo con los valores encontrados experimentalmente para casi todo el rango de temperaturas de trabajo (desde 4 K hasta 315 K). Sin embargo, a pesar de este buen acuerdo, en el régimen de bajas temperaturas (< 90 K) se evidencia una clara disconformidad con los resultados experimentales. Como lo indican Dolinšek y colaboradores esto se debe a efectos magnéticos que no son considerados en dicho modelo; es decir, el modelo de conductividad espectral (dado por la inversa de la suma de dos Lorentzianas) que ellos utilizaron no toma en cuenta los efectos magnéticos.

En lo que sigue, se propone un modelo de conductividad espectral que tome en cuenta los efectos magnéticos además de los efectos Hume-Rothery e hibridización *sp-d*. Para este fin nos basamos en la regla inversa de Matthiessen¹¹ la cual es válida para cuasicristales. Esta regla nos

¹⁰ Es decir, de la forma raíz cuadrada.

¹¹ Una regla similar se tiene para metales, la regla de Matthiessen. En este caso, dicha regla nos dice que la resistividad eléctrica resultante, ρ , la podemos expresar como la suma de las resistividades, ρ_i , debido a cada mecanismo de dispersión: $\rho = \rho_1 + \rho_2 + \dots$ (mire [Ashcroft 76]).

dice que la conductividad eléctrica resultante la podemos expresar como la suma de conductividades eléctricas debido a cada mecanismo de transporte. Bajo este contexto, la conductividad espectral total, $\hat{\sigma}(\varepsilon)$, la podemos expresar como la suma de dos contribuciones: una debido a la influencia de los espines (efectos magnéticos), $\hat{\sigma}_s(\varepsilon)$, y la otra debida a los efectos Hume-Rothery e hibridización *sp-d*, $\hat{\sigma}_d(\varepsilon)$, esto es

$$\hat{\sigma}(\varepsilon) = \hat{\sigma}_d(\varepsilon) + \hat{\sigma}_s(\varepsilon), \quad (2.16)$$

donde $\hat{\sigma}_d(\varepsilon)$ está dado por la inversa de la suma de dos Lorentzianas (modelo que Landau y Solbrig propusieron [Landau 00]) y $\hat{\sigma}_s(\varepsilon)$ es el modelo que se propone en el presente trabajo (en el capítulo 4 se muestran las consideraciones que se tomaron para proponer este modelo).

Debido a estas consideraciones de efectos magnéticos, a continuación se analiza como influye el magnetismo en el transporte electrónico.

2.3. Influencia del magnetismo en el transporte electrónico

Los fenómenos de transporte se hacen fascinantes cuando el sistema en estudio es llevado a bajas temperaturas. En esta situación la dispersión producida por los fonones disminuye considerablemente abriendo camino a otros mecanismos de dispersión, tal como la dispersión producida por las impurezas magnéticas. Entre ellos se puede nombrar la interacción Kondo, que describe el proceso de dispersión de los electrones de conducción en un metal debido a las impurezas magnéticas, y la interacción *RKKY*, que describe el acoplamiento de los momentos magnéticos nucleares o localizados a través de los electrones de conducción.

Dispersión por impurezas magnéticas

Los fenómenos de transporte más interesantes, que involucran impurezas magnéticas, son el efecto Kondo y la interacción *RKKY*. Ellos afectan el comportamiento eléctrico (en la resistividad eléctrica), térmico (conductividad térmica), termoeléctrico (termopotencia) y magnético (en la susceptibilidad magnética) de un metal, presentándose generalmente a bajas temperaturas. Como se sabe, la conductividad eléctrica en una red cristalina perfecta está influenciada por los fonones que son generados por las vibraciones de la red. Por tanto, a $T = 0$ K, no existen fonones y en esta situación la conductividad eléctrica es considerada infinita ($\rho \rightarrow 0$). Además, como los electrones no sufren dispersiones, aquel sistema ideal se comportaría como si no tuviese disipación de corriente. En un sistema real, donde existen defectos de la red e impurezas, la dispersión de los electrones de conducción es influenciada por los fonones, por los defectos de la red e impurezas. A bajas temperaturas ($T \rightarrow 0$ K), donde existen pocos fonones, la contribución de los defectos de la red a la resistividad eléctrica se satura en un valor constante (ρ_0 , conocido como resistividad eléctrica residual). En esta situación, la dispersión causada por las impurezas sería el mecanismo dominante en la resistividad eléctrica, generando asimismo interacciones magnéticas, tales como la interacción indirecta *RKKY* e interacción directa Kondo.

i) Interacción $RKKY$

Esta interacción magnética es del tipo [Grosso 05]

$$J_{RKKY} = W \frac{J^2}{\varepsilon_F} \frac{\cos(2k_F r + \varphi_0)}{r^3}, \quad (2.17)$$

donde W es una constante, J es la energía de intercambio, ε_F es la energía de Fermi, k_F es el vector de onda de Fermi, r la distancia entre los momentos magnéticos y φ_0 es una constante de fase.

En esta ecuación vemos que la interacción $RKKY$ es oscilatoria. Además, dependiendo de la separación r entre los momentos magnéticos (mire figura 2.5), el signo de J_{RKKY} puede ser positivo o negativo. Por tanto, la interacción de orden magnético puede ser ferromagnética ($J_{RKKY} > 0$) o antiferromagnética ($J_{RKKY} < 0$).

Por otro lado, de la ecuación (2.17) vemos que cuando la separación r entre los momentos magnéticos es grande; es decir, si las impurezas magnéticas están muy diluidas, la interacción $RKKY$ es casi despreciable. En consecuencia, esto da paso a otro tipo de interacción: la interacción Kondo, que a continuación describiremos.

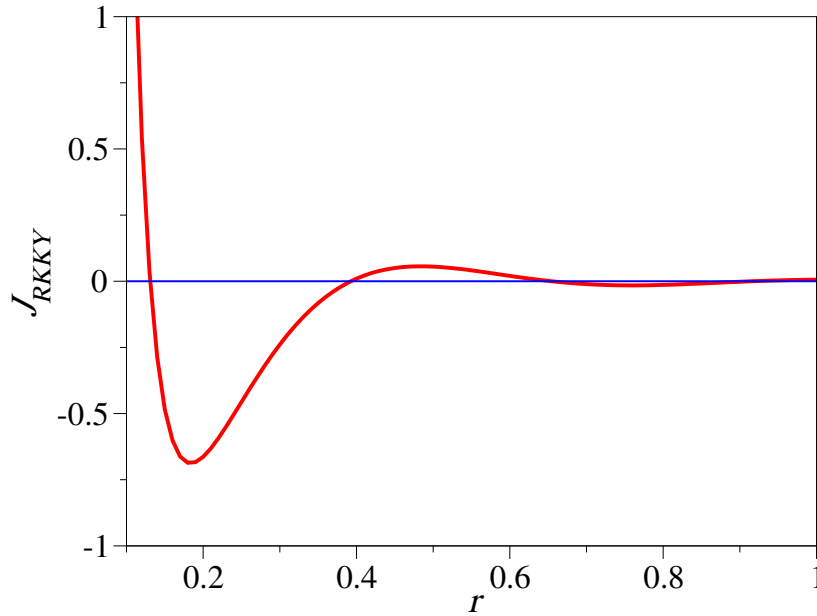


Figura 2.5: Dependencia de la función J_{RKKY} como función de r (mire Ec. (2.17)), para valores arbitrarios de los parámetros W , J , ε_F y φ_0 .

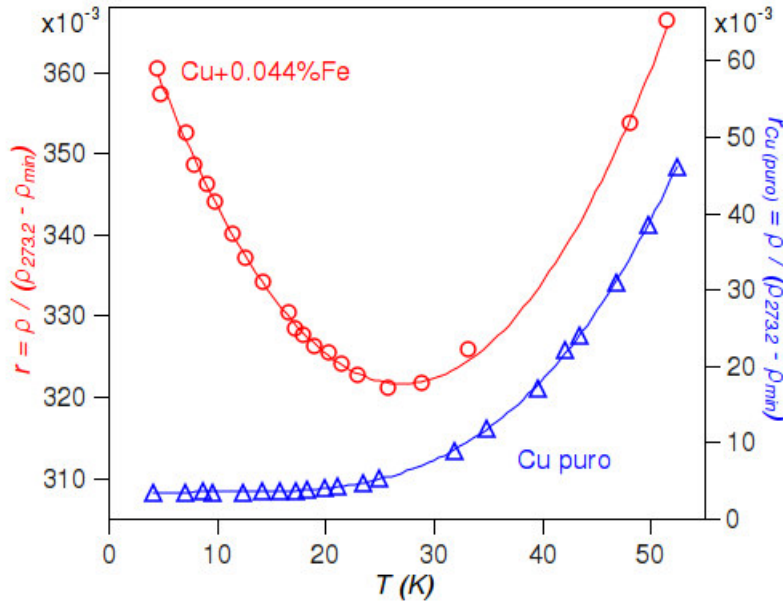


Figura 2.6: Dependencia de la temperatura con la resistividad eléctrica para cobre (Cu) puro y Cu conteniendo impurezas de hierro (0.044 % Fe). Valores experimentales tomados de [Pearson 55].

ii) Interacción Kondo

a) Resistividad eléctrica

En 1930 era bien conocido que en metales la resistividad eléctrica disminuye cuando decrece la temperatura para saturarse en cierto valor ρ_0 , no obstante en metales nobles (Cu, Au, Ag) con impurezas de metal de transición (Fe, Co), este efecto no fue observado. Meissner y Voigt observaron que la resistividad eléctrica del sistema ($\text{Cu} + 0.04\% \text{Fe}$) se incrementa cuando se disminuye la temperatura presentándose así un mínimo en la resistividad eléctrica [Pearson 55], tal como puede observarse en la figura 2.6. **Esta anomalía en la resistividad eléctrica fue conocida desde entonces como fenómeno de resistencia mínima.** Posteriormente a esto, se presentaron varios intentos para explicar satisfactoriamente este efecto y fue recién en 1964 cuando J. Kondo [Kondo 64], basado en el modelo de interacción s - d para aleaciones magnéticas diluidas¹², usando teoría de perturbaciones de tercer orden en el acoplamiento J , mostró que esta interacción conduce a dispersiones singulares de los electrones de conducción cerca del nivel de Fermi y a una contribución $\log T$ a la resistividad eléctrica. En resumen, Kondo obtiene una relación para la resistividad eléctrica debido a la interacción s - d , que está dada por

$$\rho_{spin} = c \rho_0 \pi^2 [\hat{n}(\varepsilon_F)]^2 J^2 \mathbb{S}(\mathbb{S} + 1) \left[1 + 4J \hat{n}(\varepsilon_F) \log \frac{k_B T}{N} \right], \quad (2.18)$$

¹² En este modelo se asume que ya existe un momento magnético local asociado con un espín \mathbb{S} que es acoplado via una interacción de intercambio J con los electrones de conducción.

donde c es la concentración de la impureza y $\hat{n}(\varepsilon_F)$ es la densidad de estados electrónicos en la energía de Fermi ε_F en una banda de ancho $2N$.

El término $\log T$ ¹³ incrementa la resistividad eléctrica a bajas temperaturas para un acoplamiento antiferromagnético y cuando este término es incluido con la contribución de los fonones a la resistividad eléctrica es suficiente para explicar la resistencia eléctrica mínima observada. Por eso, la resistividad eléctrica total en aleaciones magnéticas diluidas se puede expresar como

$$\rho = \rho_0 + AT^5 + B \log T, \quad (2.19)$$

donde ρ_0 es la resistividad eléctrica residual y, A y B son constantes. Además, la ecuación (2.19) conduce a un mínimo en la resistividad eléctrica a la temperatura $T_{\min} = (|B|/5A)^{1/5}$.

Debe mencionarse que el fenómeno de resistencia mínima se conoce ahora como efecto Kondo. Pues él fue el primero en explicar satisfactoriamente dicho fenómeno [Kondo 64].

La dependencia con la temperatura de la resistividad eléctrica para la aleación de Au conteniendo diferentes concentraciones de impurezas de Fe es mostrada en la figura 2.7. La resistividad de la impureza, $\Delta\rho$, está definida como la diferencia entre la resistividad de la aleación, ρ_{aleac} , y la resistividad del oro puro, ρ_{Au} . Un mínimo en la resistividad eléctrica típico del efecto Kondo es observado a 11 K cuando la concentración de Fe es 0.01 %. Un incremento en la concentración de Fe induce a la interacción $RKKY$ entre los momentos magnéticos de los átomos de Fe, produciéndose así un máximo en la resistividad eléctrica. Es decir, conforme se aumenta el % Fe va desapareciendo el mínimo en la resistividad eléctrica para dar paso a un máximo en la misma. Si es que se sigue aumentando la concentración del % Fe tanto el mínimo como el máximo desaparecen, por ejemplo, a la concentración de 0.35 % de Fe desaparece el máximo (mire figura 2.7).

b) Termopotencia

Después que se descubriera el comportamiento anómalo de la resistividad eléctrica en aleaciones magnéticas diluidas, la comunidad científica se preguntaba si una anomalía similar se presentaba en otras propiedades físicas. Experimentalmente se encontró que las aleaciones magnéticas diluidas exhiben una termopotencia grande en comparación con el elemento solvente en la aleación (generalmente elementos del grupo IB) a bajas temperaturas (< 30 K) (mire [MacDonald 62]). Por ejemplo, en la figura 2.8 se muestra que la termopotencia, a 16 K, del Au puro es $\sim -4 \mu\text{V/K}$ mientras que para la aleación de Au con impurezas del 0.02 % de Fe es $\sim -13 \mu\text{V/K}$. Aquí se observa que la magnitud de la termopotencia de la aleación Au-Fe aumentó en un orden con respecto a la magnitud de la termopotencia del Au. De dicha figura también se observa que la magnitud de la termopotencia es aproximadamente independiente de la temperatura y de la concentración de la impureza (c) para temperaturas dentro del rango de 4 K a 16 K. Kondo [Kondo 69] basándose en el modelo de interacción $s-d$ obtiene una relación para la termopoten-

¹³ Se utilizó la propiedad de la función logaritmo; es decir, $\log\left(\frac{k_B T}{N}\right) = \log T + \log\left(\frac{k_B}{N}\right)$.

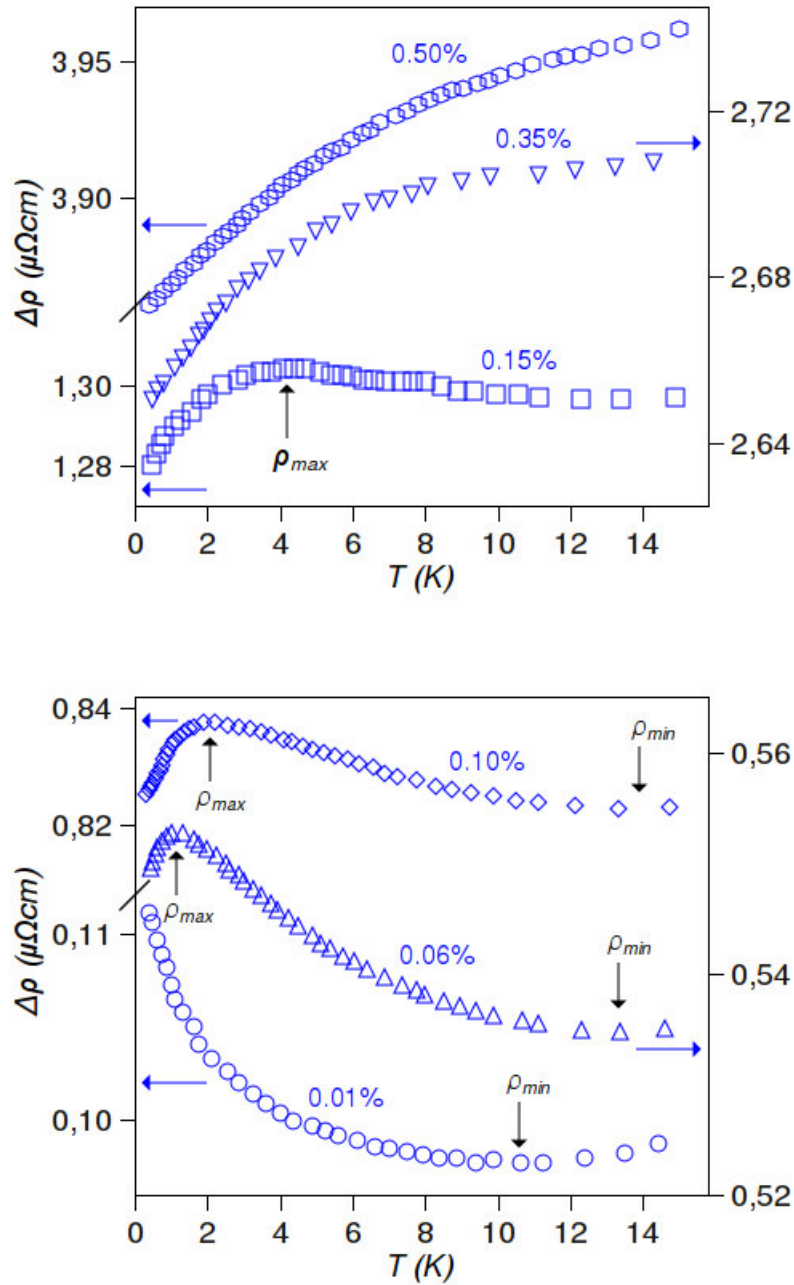


Figura 2.7: Dependencia de la temperatura de la resistividad eléctrica de la impureza, $\Delta\rho$, para la aleación de Au conteniendo diferentes concentraciones de Fe. $\Delta\rho$ está definida como la diferencia entre la resistividad de la aleación, ρ_{aleac} , y la resistividad del oro puro, ρ_{Au} . Las concentraciones de % Fe son indicadas en la figura. Valores experimentales tomados de [Ford 70].

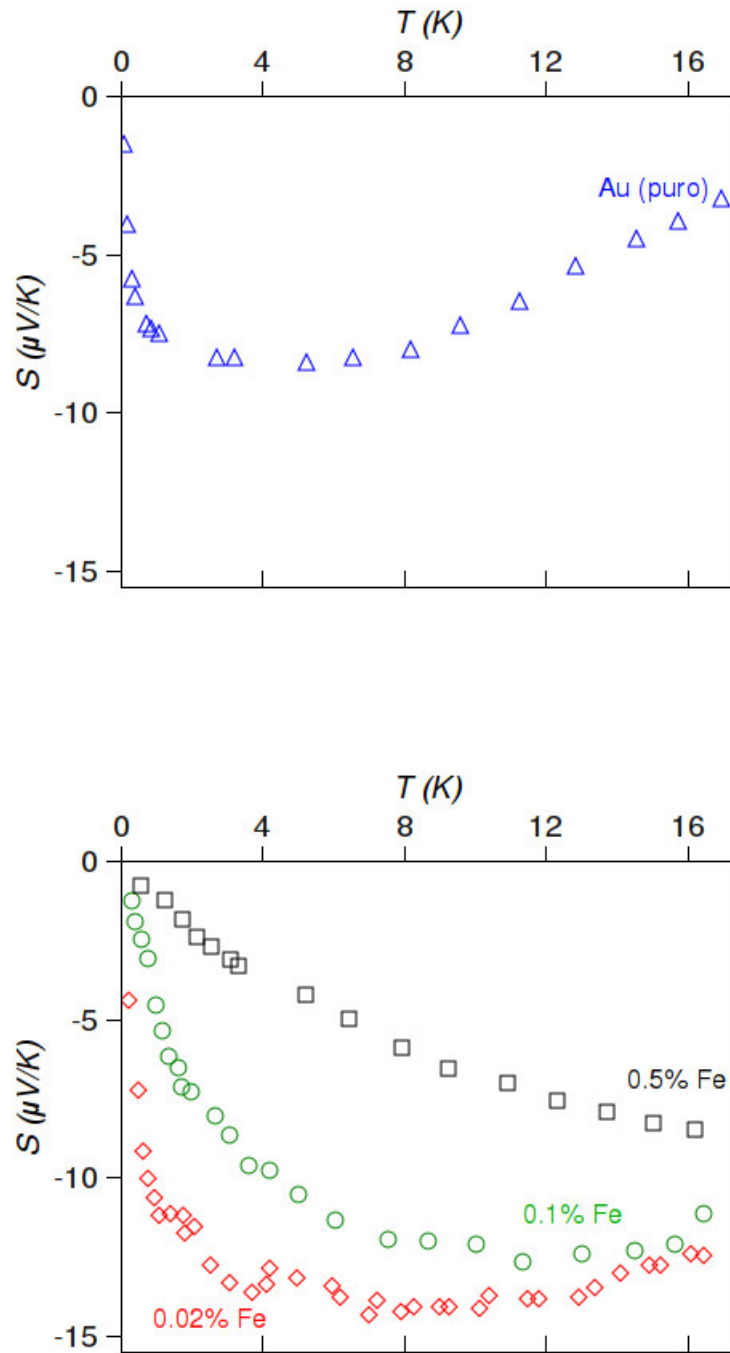


Figura 2.8: Termopotencia de Au puro y de la aleación diluida Au-Fe como una función de la temperatura. Las concentraciones de % Fe son indicadas en la figura. Valores experimentales tomados de [MacDonald 62].

cia, la cual está dada por

$$S = S_0 \frac{T}{T + T_0}, \quad (2.20)$$

donde el significado de los parámetros S_0 y T_0 se definen en la ref. [Kondo 69]. La relación dada por la Ec. (2.20) explica satisfactoriamente la independencia de la termopotencia con la temperatura y la concentración de la impureza.

En resumen, se observa que las aleaciones magnéticas diluidas presentan comportamientos anómalos en comparación con los elementos solventes (comúnmente elementos del grupo IB) en la aleación. Por ejemplo, presentan un mínimo en la resistividad eléctrica y presentan termopotencias grandes. Estas anomalías se atribuyen a la interacción de los electrones de conducción (que generalmente son los electrones de los orbitales s) con los momentos magnéticos de los metales de transición (que generalmente son los electrones de los orbitales d). Es por esto que a este tipo interacción se le llama interacción s - d y fue Kondo quien hizo el primer paso importante en entender y explicar satisfactoriamente estas anomalías en la resistividad eléctrica y en la termopotencia [Kondo 64, Kondo 69].

Capítulo 3

Propiedades estructurales de los cuasicristales

En este capítulo se presentan brevemente las simetrías rotacionales cristalográficamente prohibidas, donde se menciona que las simetrías de orden 5 y n (> 7) son inconsistentes con la periodicidad traslacional que se presenta en los cristales. Seguidamente, se presentan los principios básicos de la cuasicristalografía, donde una amplia generalización de la cristalografía, en dimensiones mayores que tres, es necesaria para entender estas simetrías prohibidas que presentan los cuasicristales. Para hacer esto nos basamos en el método de corte y proyección aplicado a la construcción de un teselado de Penrose icosaedral. En la tercera sección se da una breve descripción experimental de los cuasicristales, mencionando que existen diversas técnicas para obtener estos materiales. Finalmente, se analiza como la aperiodicidad afecta las propiedades electrónicas de los cuasicristales.

3.1. Simetrías rotacionales cristalográficamente prohibidas

Los cristales son estructuras ordenadas que poseen orden local y de largo alcance; es decir, son ordenadas en todo el espacio, **como consecuencia de este orden tienen periodicidad traslacional** y sólo permiten simetrías rotacionales de orden 1, 2, 3, 4 y 6 mientras que las simetrías rotacionales de orden 5, 7, entre otras son prohibidas, porque son inconsistentes con la simetría traslacional de los cristales¹ [Kittel 93]. Entonces, por muchas décadas, las personas creyeron que estas simetrías rotacionales prohibidas no pueden presentarse en fases condensadas en equilibrio. Los mineralógistas descubrieron muchas aleaciones con unidades icosaedrales, ya sea aislada o enlazada, pero estos materiales globalmente tienen simetrías rotacionales permitidas.

Un icosaedro es localmente la disposición de empaquetamiento más densa (comparada con una estructura fcc) y fue vista tanto en materiales líquidos como amorfos. Una simetría icosaedral (es decir, de orden cinco) no llega a teselar completamente el espacio (mire figura 3.1); es decir, dicha simetría presenta frustraciones (ver los rombos) al momento de teselar el espacio. Además,

¹ En el apéndice A se muestra porque sólo algunas simetrías rotacionales son compatibles con la simetría traslacional de los cristales.

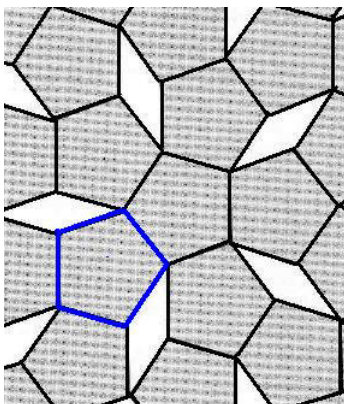


Figura 3.1: La simetría de rotación de orden cinco es inconsistente con la simetría traslacional, pues dicha simetría presenta frustraciones (ver los rombos) al momento de teselar el espacio.

se creía que un orden de largo alcance de la simetría icosaedral es improbable de encontrarse en la materia condensada, aunque un teselado pentagonal bidimensional, llamado teselado de Penrose, fuera propuesto en 1974 por Penrose. Después de la invención del teselado de Penrose, de Bruijn [Bruijn 81], Kramer [Kramer 82], entre otros, estudiaron la matemática de los teselados bi- y tridimensionales.

Hasta la década de los 80 del siglo pasado, y después de dos centurias de estudios efectuados en el área de la cristalografía, los científicos sólo se validaban de la premisa que los materiales sólidos se pueden clasificar en dos grandes grupos: estructuras amorfas (localmente ordenadas) y cristalinas (ordenadas en todo el espacio), en la cual los átomos están ordenados periódicamente y como consecuencia presentan simetría de traslación. Hasta ese momento, la cristalografía podía representar de una manera simple y eficiente todas las posiciones atómicas dentro de cualquier cristal mediante una celda de referencia (celda unitaria). Cada tipo de celda unitaria podía ser deducida mediante una cantidad restringida de posiciones y por una serie de parámetros definidos para la celda en particular (ángulos y parámetros de red). Cualquier alteración presente en el sólido, se entendía en ese entonces, como algún tipo de disturbio con respecto a esta regla de construcción.

Para simplificar aún más esta teoría, en 1848 el famoso cristalógrafo francés Bravais demostró que solamente existían 14 maneras de arreglar los átomos en el espacio tridimensional siguiendo una simetría de traslación. Esto dio lugar a las bien conocidas estructuras cúbicas, hexagonales, tetragonales y estructuras asociadas.

De esta manera, la teoría existente afirmaba que sólo pueden existir simetrías rotacionales de orden 1, 2, 3, 4 y 6 que son consistentes con la simetría de traslación. Así, las otras simetrías rotacionales de orden 5 y $n (> 7)$ no pueden existir porque son inconsistentes con la simetría traslacional de los cristales.

Sin embargo, el descubrimiento de los cuasicristales cambiaría las cosas, demostrando que el juicio anteriormente mencionado, que para la teoría clásica de la cristalografía resultaba obvio, debía ser reformulado.

3.2. Principios Básicos de la Cuasicristalografía

El 8 abril de 1982 Dan J. Shechtman observó la primera estructura icosaédrica en el sistema Al-Mn durante un estudio de microscopía electrónica en aleaciones de aluminio rápidamente enfriadas (mire [Thiel 04]). Él observó que esta estructura exhibe un patrón de difracción puntual similar a la de los cristales; sin embargo, dicha estructura es inconsistente con la simetría de traslación. Este descubrimiento sorprendió a Shechtman porque por primera vez se había encontrado un sólido que presenta un patrón de difracción puntual pero con simetría de grupo puntual $m\bar{3}5$ (icosaedral) que es incompatible con la simetría traslacional. Desde ese momento Shechtman trabajó en colaboración con I. Blech, D. Gratias y J. W. Cahn [Shechtman 84] para hacer un estudio más detallado de dicha estructura icosaédrica. Shechtman y colaboradores estudiaron aleaciones rápidamente enfriadas de Al con Mn, Fe y Cr, donde tales estructuras fueron metaestables y resistentes a la cristalización hasta 350 °C. Estas aleaciones también mostraban patrones de difracción con ejes de rotación de orden cinco, tres y dos, característicos de la simetría icosaedral.

Los resultados que ellos obtuvieron fueron publicados recién el 12 de noviembre de 1984 en un artículo titulado “**Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry**”² en la revista Physical Review Letters [Shechtman 84]. Desde ese día se dió a conocer a la comunidad científica el nacimiento de los cuasicristales. Independientemente al descubrimiento de Shechtman y colaboradores, diez días antes Levine y Steinhardt [Levine 84] sometieron un artículo a la misma revista titulado “**Quasicrystals: A New Class of Ordered Structures**”. Este fue un trabajo teórico donde Levine y Steinhardt basándose en simulaciones computacionales generalizaron la noción de cristales para incluir un orden cuasiperiódico.

Después del descubrimiento de los cuasicristales la comunidad científica se preguntaba si la estructura atómica de estos materiales conduce a propiedades físicas que son significativamente diferentes de los materiales cristalinos y amorfos. Se llegó a la conclusión que los átomos en los cuasicristales están ordenados en una forma *aperiódica determinista*; es decir, existe una regla de formación pero dicha regla no presenta periodicidad. Un ejemplo de ello es la cadena de Fibonacci. Este ordenamiento da surgimiento a algunas propiedades llamativas, tales como i) patrones de difracción intensos y bien definidos con simetrías de rotación que son prohibidas por la cristalografía clásica³, ii) orden de largo alcance sin simetría traslacional, iii) la red recíproca es una estructura periódica n -dimensional pero con dimensión mayor que tres. Por ejemplo, para cuasicristales icosaédricos (o tridimensionales) la red recíproca tiene dimensión seis mientras que para los cuasicristales bidimensionales⁴ y unidimensionales⁵ la red recíproca tiene dimensión cinco y cuatro, respectivamente. En la actualidad se conocen cuasicristales con simetría octagonal, decagonal, dodecagonal e icosaédrica. Una amplia generalización de la cristalografía, en dimensiones mayores que tres, es necesaria para entender estas simetrías prohibidas.

Aunque los conceptos matemáticos básicos para describir los cuasicristales en un espacio n -dimensional fueron mostrados antes del descubrimiento de los cuasicristales por el matemático (y

² Fase metálica con orden orientacional de largo alcance y ninguna simetría de traslación.

³ La cristalografía que se conocía antes de 1991.

⁴ Consisten de un apilamiento periódico de capas aperiódicas de átomos.

⁵ Consisten de un apilamiento cuasiperiódico de planos periódicos.

futbolista) danés Harald Bohr (1887-1951, hermano del conocido físico Niels Bohr) entre 1924 y 1926, en tres artículos publicados en [Bohr 24] bajo el título común *Zur Theorie der fastperiodischen Funktionen I, II y III*, y en un libro titulado *Almost Periodic Functions* [Bohr 47]; por De Bruijn en el artículo titulado *Algebraic theory of Penrose's non-periodic tilings of the plane* [Bruijn 81] y por Kramer y Neri en el artículo titulado *On periodic and non-periodic space fillings of E^m obtained by projection* [Kramer 84]. La esencia de los trabajos de Bohr, De Bruijn y de Kramer y Neri se resumen así: **una estructura cuasiperiódica en un espacio d -dimensional puede verse como un corte irracional de una estructura periódica n -dimensional donde $n > d$** . Después del descubrimiento de los cuasicristales, las bases de la cuasicristalografía fueron dadas por Janssen [Janssen 86].

Existen métodos alternativos para la determinación de la estructura de los cuasicristales. Dichas estructuras pueden generarse matemáticamente por la operación de inflación-deflación [Bruijn 81], el método de proyección de una banda (*tira* o franja) [Kramer 82], el método de corte y proyección [Duneau 85, Kalugin 85, Katz 86, Elser 86], entre otros. Estos métodos están estrechamente relacionados uno con el otro.

A continuación, sólo nos enfocamos en el método de corte y proyección. Para una revisión detallada de los otros métodos mire ref. [Senechal 96].

3.2.1. Método de corte y proyección

Para entender el concepto de alta dimensionalidad para la descripción geométrica de los cuasicristales uno emplea el método de corte y proyección. Dicho método fue independientemente propuesto por Duneau y Katz [Duneau 85, Katz 86], Kalugin, Kitayev y Levitov [Kalugin 85] y Elser [Elser 86]. Este método define al hiper-espacio \mathcal{E}^n , n -dimensional, como la composición de un espacio paralelo (llamado también espacio real o físico) \mathcal{E}^{\parallel} , d -dimensional, y un espacio ortogonal \mathcal{E}^{\perp} , $(n - d)$ -dimensional, tal que,

$$\mathcal{E}^n = \mathcal{E}^{\parallel} + \mathcal{E}^{\perp}. \quad (3.1)$$

Este método consiste en proyectar los puntos o nodos del hiper-espacio sobre el espacio físico \mathcal{E}^{\parallel} . Este espacio brinda información respecto del ordenamiento aperiódico del cuasicristal. El espacio ortogonal \mathcal{E}^{\perp} que es perpendicular a \mathcal{E}^{\parallel} es llamado también espacio de corte. El espacio ortogonal corta el hiper-espacio \mathcal{E}^n ; debido a que \mathcal{E}^{\perp} contiene las hiper-superficies atómicas; es decir, sirve como una especie de tamiz que proyecta los puntos dentro de las hiper-superficies atómicas al espacio físico \mathcal{E}^{\parallel} . De esta manera es posible identificar que puntos son proyectados por la hiper-superficie de corte.

A continuación nos enfocamos en la caracterización de los subespacios \mathcal{E}^{\parallel} y \mathcal{E}^{\perp} con respecto de \mathcal{E}^n . Para este propósito será necesario emplear la representación de Dirac y bosquejamos la técnica seguida por Gratias, Quichandon y Katz [Gratias 02] (mire también la ref. [Taquire 09]).

Se escoge tres bases ortonormales, que denotan al hiper-espacio y a los dos subespacios que representan a los espacios físico y ortogonal. En lo sucesivo sólo se llamarán a los espacios físico y ortogonal como subespacios \mathcal{E}^{\parallel} y \mathcal{E}^{\perp} , respectivamente, con respecto de \mathcal{E}^n .

i) La base canónica $\{e_i, / i = 1, 2, \dots, n\}$ en el hiper-espacio \mathcal{E}^n n -dimensional es:

$$\mathcal{E}^n = \{|e_i\rangle, / i = 1, \dots, n; \langle e_i | e_j \rangle = \delta_{i,j}\}.$$

ii) La base del espacio físico $\{e_\alpha^\parallel, / \alpha = 1, \dots, d\}$ que corresponde al subespacio \mathcal{E}^\parallel cuya dimension es $d < n$:

$$\mathcal{E}^\parallel = \{|e_\alpha^\parallel\rangle, / \alpha = 1, \dots, d; \langle e_\alpha^\parallel | e_\gamma^\parallel \rangle = \delta_{\alpha,\gamma}\}.$$

iii) La base del espacio ortogonal $\{e_\beta^\perp, / \beta = 1, \dots, n - d\}$ que pertenece al subespacio de corte \mathcal{E}^\perp de dimension $n - d$:

$$\mathcal{E}^\perp = \{|e_\beta^\perp\rangle, / \beta = 1, \dots, n - d; \langle e_\beta^\perp | e_\gamma^\perp \rangle = \delta_{\beta,\gamma}\}.$$

De la condición de normalización para los vectores de los subespacios físico y ortogonal se puede mostrar que:

$$\langle e_\alpha^\parallel | e_\gamma^\parallel \rangle = \sum_{l=1}^n \langle e_\alpha^\parallel | e_l \rangle \langle e_l | e_\gamma^\parallel \rangle = \delta_{\alpha,\gamma} \quad (3.2)$$

y

$$\langle e_\beta^\perp | e_\gamma^\perp \rangle = \sum_{l=1}^n \langle e_\beta^\perp | e_l \rangle \langle e_l | e_\gamma^\perp \rangle = \delta_{\beta,\gamma} \quad (3.3)$$

y de la condición de ortogonalización entre los subespacios físico \mathcal{E}^\parallel y ortogonal \mathcal{E}^\perp se cumple que:

$$\langle e_\alpha^\parallel | e_\beta^\perp \rangle = \sum_{i=1}^n \langle e_\alpha^\parallel | e_i \rangle \langle e_i | e_\beta^\perp \rangle = 0. \quad (3.4)$$

Mediante cálculos sencillos es evidente que de la condición de ortonormalidad para el hiper-espacio \mathcal{E}^n se puede definir los operadores de proyección de los subespacios físico, \hat{M}^\parallel , y ortogonal, \hat{M}^\perp ; es decir,

$$\hat{M}^\parallel = \sum_{\alpha=1}^d \sum_{i=1}^n |e_\alpha^\parallel\rangle \langle e_\alpha^\parallel | e_i \rangle \langle e_i | \quad (3.5)$$

y

$$\hat{M}^\perp = \sum_{\beta=1}^{n-d} \sum_{i=1}^n |e_\beta^\perp\rangle \langle e_\beta^\perp | e_i \rangle \langle e_i |. \quad (3.6)$$

La representación matricial de estos operadores se expresa de acuerdo a la base que se elija para expresar las coordenadas de los vectores en los subespacios \mathcal{E}^\parallel y \mathcal{E}^\perp .

La aplicación de este método en la construcción de un teselado de Penrose icosaedral sirve como un ejemplo didáctico.

Para obtener cuasicristales icosaédricos uno debe incrustar el cuasicristal tridimensional en el hiper-espacio hexadimensional. En este caso, dicho hiper-espacio es una hiper-red cúbica simple con constante de red a y vectores unitarios,

$$\begin{aligned}\hat{e}_1 &= (1, 0, 0, 0, 0, 0) \\ \hat{e}_2 &= (0, 1, 0, 0, 0, 0) \\ \hat{e}_3 &= (0, 0, 1, 0, 0, 0) \\ \hat{e}_4 &= (0, 0, 0, 1, 0, 0) \\ \hat{e}_5 &= (0, 0, 0, 0, 1, 0) \\ \hat{e}_6 &= (0, 0, 0, 0, 0, 1).\end{aligned}\tag{3.7}$$

Siguiendo el modelo propuesto por Cahn y colaboradores [Cahn 86] escogemos apropiadamente los vectores base del subespacio físico \mathcal{E}^{\parallel} de modo que podemos definir el icosaedro como sigue:

$$\begin{cases} \vec{b}_1^{\parallel} = (1, \tau^*, 0), & \vec{b}_2^{\parallel} = (\tau^*, 0, 1), & \vec{b}_3^{\parallel} = (0, 1, \tau^*), \\ \vec{b}_4^{\parallel} = (-1, \tau^*, 0), & \vec{b}_5^{\parallel} = (\tau^*, 0, -1), & \vec{b}_6^{\parallel} = (0, -1, \tau^*), \end{cases}\tag{3.8}$$

donde $\tau^* = (1 + \sqrt{5})/2 = 1.618 \dots$ es la razón de oro o el número aureo. Aquí las coordenadas de los vectores base del subespacio \mathcal{E}^{\parallel} pueden obtenerse del producto escalar $\langle e_{\alpha}^{\parallel} | e_i \rangle$ descrito anteriormente. La condición de normalización, Ec. (3.2), conduce a multiplicar todas las componentes de los vectores base del subespacio físico \mathcal{E}^{\parallel} por el factor de normalización⁶

$$\mathcal{K} = \frac{1}{\sqrt{2(2 + \tau^*)}}.\tag{3.9}$$

De esta manera podemos representar el operador de proyección \hat{M}^{\parallel} por una matriz de orden 3×6 . Así, usando la Ec. (3.5) se tiene que

$$M^{\parallel} = \mathcal{K} \begin{pmatrix} 1 & \tau^* & 0 & -1 & \tau^* & 0 \\ \tau^* & 0 & 1 & \tau^* & 0 & -1 \\ 0 & 1 & \tau^* & 0 & -1 & \tau^* \end{pmatrix}.\tag{3.10}$$

En forma análoga se puede construir el subespacio ortogonal \mathcal{E}^{\perp} definiendo tres vectores ortonormales $|e_x^{\perp}\rangle$, $|e_y^{\perp}\rangle$ y $|e_z^{\perp}\rangle$ perpendiculares a \mathcal{E}^{\parallel} que están definidos por el producto escalar

⁶ Por ejemplo, el producto escalar $\langle b_{\alpha}^{\parallel} | b_{\alpha}^{\parallel} \rangle$ para el vector $|b_1^{\parallel}\rangle$ está dado por:

$$\begin{aligned}\langle b_1^{\parallel} | b_1^{\parallel} \rangle &= \langle b_1^{\parallel} | \hat{1} | b_1^{\parallel} \rangle = \langle b_1^{\parallel} | \left\{ \sum_{l=1}^6 |e_l\rangle \langle e_l| \right\} | b_1^{\parallel} \rangle = \sum_{l=1}^6 \langle b_1^{\parallel} | e_l \rangle \langle e_l | b_1^{\parallel} \rangle \\ &= 1 + \tau^{*2} + 0 + 1 + \tau^{*2} + 0 = 2(1 + \tau^{*2}) \\ &= 2(2 + \tau^*), \quad \text{con} \quad \tau^{*2} = 1 + \tau^*.\end{aligned}$$

$\langle e_\beta^\perp | e_i \rangle$. Una elección conveniente para los vectores base del subespacio ortogonal \mathcal{E}^\perp está dado por

$$\begin{cases} \vec{b}_1^\perp = (-\tau^*, 1, 0), & \vec{b}_2^\perp = (1, 0, -\tau^*), & \vec{b}_3^\perp = (0, -\tau^*, 1), \\ \vec{b}_4^\perp = (\tau^*, 1, 0), & \vec{b}_5^\perp = (1, 0, \tau^*), & \vec{b}_6^\perp = (0, \tau^*, 1). \end{cases} \quad (3.11)$$

Como en el caso anterior, podemos representar el operador de proyección \hat{M}^\perp por una matriz de orden 3×6 . Así, usando la Ec. (3.6) se tiene que

$$M^\perp = \mathcal{K} \begin{pmatrix} -\tau^* & 1 & 0 & \tau^* & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -\tau^* & 1 & 0 & \tau^* \\ 0 & -\tau^* & 1 & 0 & \tau^* & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.12)$$

Combinando las matrices de las Ecs. (3.10) y (3.12) obtenemos una matriz, \mathbf{R} , de orden 6×6 , que está dado por

$$\mathbf{R} = \mathcal{K} \begin{pmatrix} 1 & \tau^* & 0 & -1 & \tau^* & 0 \\ \tau^* & 0 & 1 & \tau^* & 0 & -1 \\ 0 & 1 & \tau^* & 0 & -1 & \tau^* \\ -\tau^* & 1 & 0 & \tau^* & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -\tau^* & 1 & 0 & \tau^* \\ 0 & -\tau^* & 1 & 0 & \tau^* & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.13)$$

Cuando se aplica esta matriz a un vector de la hiper-red $(n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6)$ obtenemos un vector cuyas tres primeras componentes $(n_1^\parallel, n_2^\parallel, n_3^\parallel)$ corresponden a la proyección sobre \mathcal{E}^\parallel y las restantes $(n_4^\perp, n_5^\perp, n_6^\perp)$ a la proyección sobre \mathcal{E}^\perp . Esto es

$$\frac{1}{\sqrt{2(2+\tau^*)}} \begin{pmatrix} 1 & \tau^* & 0 & -1 & \tau^* & 0 \\ \tau^* & 0 & 1 & \tau^* & 0 & -1 \\ 0 & 1 & \tau^* & 0 & -1 & \tau^* \\ -\tau^* & 1 & 0 & \tau^* & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -\tau^* & 1 & 0 & \tau^* \\ 0 & -\tau^* & 1 & 0 & \tau^* & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \\ n_4 \\ n_5 \\ n_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_1^\parallel \\ n_2^\parallel \\ n_3^\parallel \\ n_4^\perp \\ n_5^\perp \\ n_6^\perp \end{pmatrix}. \quad (3.14)$$

Esta descripción geométrica de los cuasicristales proporciona los correspondientes patrones de difracción encontrados experimentalmente (mire [Tsai 99]). Geométricamente, los cuasicristales son clasificados como octagonal, decagonal, dodecagonal e icosaédrico. Más aún, los cuasicristales octagonal, decagonal, dodecagonal son descritos como un apilamiento periódico de capas aperiódicas de átomos, estos son los llamados cuasicristales bidimensionales. Por otra

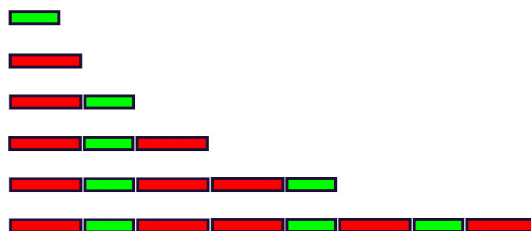
A continuación, se utiliza el enfoque geométrico, descrito anteriormente, para el caso de una red bidimensional.

La representación de la Ec. (3.14) equivalente para una red bidimensional (esta red representaría el hiper-espacio) está dado por

Si por un momento nos olvidamos del factor de normalización $1/\sqrt{2+\tau^*}$, de la Ec.(3.15) tendríamos que n_1^{\parallel} y n_2^{\perp} están dados por

Reemplazando algunos valores para n_1 y n_2 , tenemos que

| | | n_2^\perp | n_1^{\parallel} |
|-------|-------|--------------------|-------------------|
| n_1 | n_2 | $-n_1 + n_2\tau^*$ | $n_1\tau^* + n_2$ |
| 0 | 1 | τ^* | 1 |
| 1 | 0 | -1 | τ^* |
| 1 | 1 | $-1 + \tau^*$ | $\tau^* + 1$ |
| 2 | 1 | $-2 + \tau^*$ | $2\tau^* + 1$ |
| 3 | 2 | $-3 + 2\tau^*$ | $3\tau^* + 2$ |
| 5 | 3 | $-5 + 3\tau^*$ | $5\tau^* + 3$ |



Convenientemente, los valores para n_1^{\parallel} los denotamos por segmentos de longitudes 1 y τ^* . Estos segmentos se pueden ordenar aperiódicamente como se muestra en la figura 3.2. Este ordenamiento es muy conveniente porque en la siguiente subsección se verá un enfoque equivalente para reproducir la cadena aperiódica.

⁷ Tener en cuenta que dentro de este contexto un cuasicristal unidimensional es un sólido tridimensional y no un sistema estrictamente unidimensional.

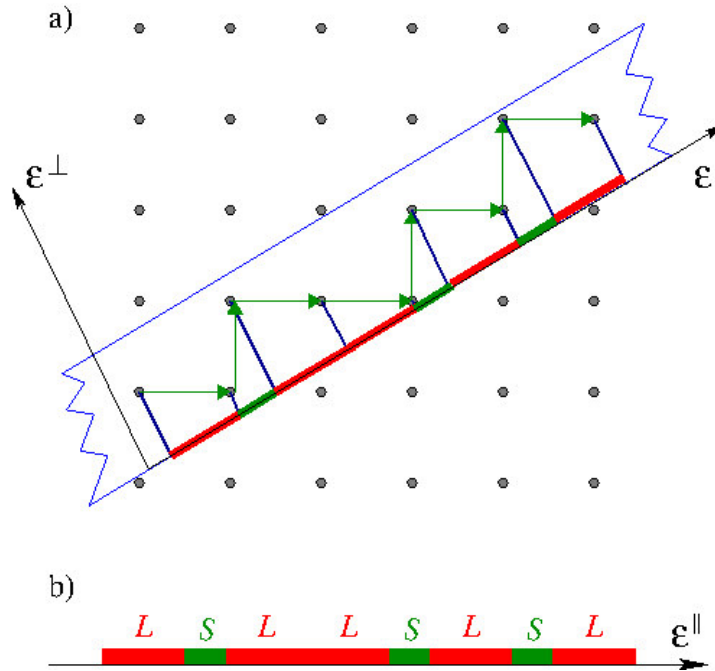


Figura 3.3: Construcción de una red de Fibonacci unidimensional por la proyección de una red cúbica simple bidimensional. La pendiente, m , de la recta \mathcal{E}^{\parallel} relativa a un eje horizontal y que pase por la intersección de las rectas \mathcal{E}^{\parallel} y \mathcal{E}^{\perp} es $1/\tau^*$. Sólo los puntos de red dentro de la *ventana de aceptación* (franja de color azul) son proyectados sobre la recta \mathcal{E}^{\parallel} .

3.2.2. Método de proyección de una banda

La aplicación de este método a un caso concreto como la construcción de una cadena (red) de Fibonacci sirve como un ejemplo didáctico.

Ejemplo: cadena de Fibonacci

Una red periódica bidimensional es construida como se muestra en la figura 3.3a. En ella se trazan dos rectas perpendiculares \mathcal{E}^{\parallel} y \mathcal{E}^{\perp} que son los llamados espacios *paralelo* (o *físico*) y *ortogonal*, respectivamente. **La pendiente, m , de la recta \mathcal{E}^{\parallel} relativa a un eje horizontal y que pase por la intersección de las rectas \mathcal{E}^{\parallel} y \mathcal{E}^{\perp} es un número irracional que está dado por $1/\tau^*$.**

Para obtener la estructura cuasiperiódica en \mathcal{E}^{\parallel} uno debe proyectar aquellos puntos de la red bidimensional sobre \mathcal{E}^{\parallel} que tiene proyecciones de \mathcal{E}^{\perp} dentro de la **ventana o dominio de aceptación**⁸ (franja de color azul en la figura 3.3a). La estructura que se forma en \mathcal{E}^{\parallel} , al proyectar los puntos dentro de la ventana de aceptación, es una estructura cuasiperiódica llamada cadena de Fibonacci unidimensional (mire figura 3.3b).

En resumen, la cadena de Fibonacci puede ser construido por dos segmentos diferentes, uno

⁸ Para el caso de cuasicristales icosaédricos el dominio de aceptación es un triacontáedro rómbico.

largo y otro corto el cual es representado en la literatura como L (del inglés *large*) y S (del inglés *short*), respectivamente. La regla de construcción es reemplazar S con L y L con LS , de la siguiente manera:

S
 L
 LS
 LSL
 $LSLLS$
 $LSLLSLSL$
 \cdot
 \cdot
 \cdot

Por otro lado, si hacemos el siguiente cambio: 1 por S y τ^* por L en la cadena aperiódica (mire figura 3.2), que se obtuvo en el ejemplo del método de corte y proyección (subsección 3.2.1), se reproduciría la cadena de Fibonacci dando cuenta así la equivalencia de los dos enfoques.

3.3. Cuasicristales: enfoque experimental

Experimentalmente los cuasicristales fueron descubiertos por Shechtman y colaboradores en el año 1984 [Shechtman 84]. Estos materiales son exóticos, en comparación con las estructuras cristalinas y amorfas, porque muestran un patrón de difracción discreto con simetría icosaedral de orden cinco inimaginable hasta ese entonces. Este descubrimiento provocó una crisis en la cristalografía clásica obligando a la reformulación de sus reglas canónicas. Esta reformulación recién se da en el año 1991 cuando **la Unión Cristalográfica Internacional (IUCr) define a un cristal⁹ como cualquier sólido que tenga esencialmente un patrón de difracción discreto, y por cuasicristales como cualquier material cristalino que no tenga periodicidad traslacional; es decir, que tenga cuasiperiodicidad** [IUCr 91].

En esencia, podemos considerar como cuasicristal aquel sólido que presenta:

$$\text{cuasicristal} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{Orden de largo alcance cuasiperiódico} \\ + \\ \text{Simetría rotacional prohibida.} \end{array} \right.$$

Existen diversas técnicas para obtener cuasicristales, tales como: i) *solidificación rápida o enfriamiento rápido*, esta técnica fue la que utilizó Shechtman para descubrir a la primera fase icosaédrica en la aleación Al-Mn. ii) *Aleación mecánica*, con esta técnica las fases cuasicristalinas se forman directamente por molienda en seco vía una reacción de estado sólido a partir de los polvos de los elementos cristalinos. iii) *Técnica de Czochralski*, es una técnica de crecimiento y

⁹ Frase citada por la IUCr para la definición de cristal: By 'crystal' we mean any solid having an essentially discrete diffraction diagram, and by 'aperiodic crystal' we mean any crystal in which three-dimensional lattice periodicity can be considered to be absent.

los cristales que se forman son lingotes cilíndricos. Con esta técnica se pueden obtener muestras monocuasicristalinas con alta calidad estructural y con tamaños de grano del orden de centímetros mientras que con las dos primeras técnicas se obtienen muestras con alta densidad de defectos y con tamaños de grano del orden de micrómetros. Para una revisión más detallada de estas y otras técnicas mire [Janot 94, Tsai 99].

En la figura 3.4 se puede observar la micrografía del cuasicristal $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ mostrando la simetría icosaedral. Esta muestra cuasicristalina fue obtenida por M. Yaro [Yaro 07] en los laboratorios de la facultad de Ciencias Físicas (FCF) de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (UNMSM). Yaro para obtener la aleación en la composición nominal $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ partió de los polvos elementales de alta pureza química (Aluminio al 99.99 %, Cobre al 99.99 % y Hierro al 99.9 %). Con el fin de fundir el material Yaro usó un horno de arco voltaico y finalmente la aleación formada fue encapsulada en un tubo de cuarzo para que posteriormente aplique un tratamiento térmico a la muestra con el fin de obtener la fase cuasicristalina.

Un procedimiento similar siguió Taquire [Taquire 09] para obtener muestras policuasicristalinas en la misma composición nominal. Taquire adicionalmente estudió las muestras mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión. Los resultados de caracterización de la muestra policuasicristalina que obtuvo Taquire están en buen acuerdo con los resultados de la literatura, dichos resultados son el difractograma, obtenido mediante la técnica de Difracción de Rayos X, y el patrón de difracción, obtenido mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión, que se muestran en las figuras 3.5 y 3.6 respectivamente.

Desde su descubrimiento a la fecha se han reportado varias clases de cuasicristales [Tsai 99]. Por ejemplo, están las aleaciones de aluminio con metales de transición Al-MT (Al-Mn, Al-Mn-Si, Al-Cu-Fe y Al-Pd-Mn), también están las aleaciones sin metales de transición, por ejemplo,

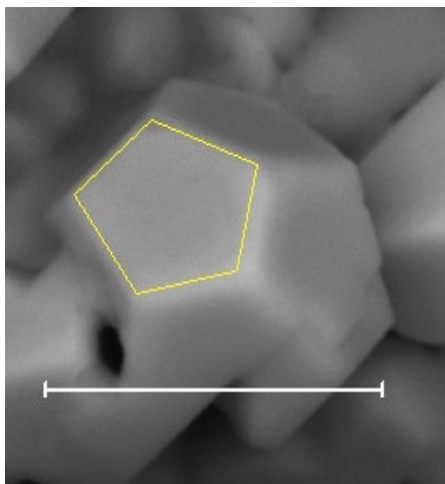


Figura 3.4: Cuasicristal policristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ caracterizado mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido, el tamaño promedio del grano es de $15\ \mu\text{m}$. Figura tomada de [Yaro 07] con permiso.

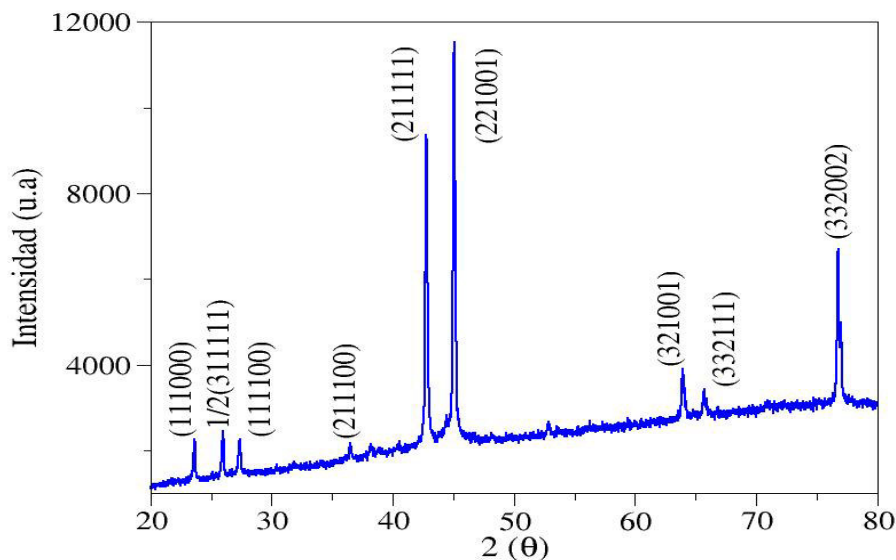


Figura 3.5: Difractograma del cuasicristal policristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$. Figura tomada de [TQUIRE 09] con permiso.

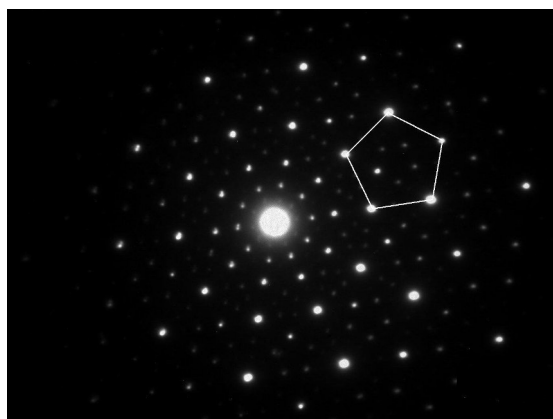


Figura 3.6: Patrón de difracción del cuasicristal policristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$, caracterizado mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión, mostrando claramente la simetría de orden 5. Figura tomada de [TQUIRE 09] con permiso.

las aleaciones binarias de Cd (Cd-Yb y Cd-Ca) y las aleaciones de Zn-Mg con elementos de tierras raras (Zn-Mg-Y, Zn-Mg-Tb y Zn-Mg-Er) (mire [Fujiwara 08]). Los cuasicristales más estudiados son aquellos que presentan mayor estabilidad térmica, tales como, sistemas cuasicristalinos: binarios de Cd-Ca y Cd-Yb (mire [Poon 92]); ternarios de Al-Cu-Fe, Al-Pd-Mn, Al-Cu-Ru (mire [Stadnik 99]); cuaternario de Zr-Cu-Ni-Al [Zander 03] y el recientemente descubierto sistema quinario Ti-V-Ni-Mn-Cr [Hu 11].

3.4. Efecto de la cuasiperiodicidad sobre las propiedades electrónicas

Debido a la carencia de periodicidad de los cuasicristales no se puede aplicar el **teorema de Bloch para hallar las propiedades físicas de los mismos**. Por ejemplo, para hallar las propiedades de transporte electrónico de los cuasicristales no se pueden aplicar las ecuaciones de transporte de Boltzmann-Bloch [Ashcroft 76] porque estos materiales no presentan periodicidad. Entonces, para hallar las propiedades físicas se deben desarrollar o aplicar métodos o teorías alternativas. La forma alternativa fue considerar que existen fases cristalinas cercanas a los cuasicristales que son denominados aproximantes. **Un aproximante es un compuesto que tiene un ordenamiento local y a mediano alcance similar a la de un cuasicristal, pero sin embargo es un cristal periódico** [Elser 85]. La determinación de la estructura atómica de un aproximante es de gran ayuda, puesto que se puede aplicar el análisis estructural convencional para un cristal periódico.

Puesto que los cuasicristales son una clase de materiales intermedia entre los sistemas cristalinos y amorfos, se espera que las propiedades electrónicas de estos materiales presenten una conducta intermedia entre un cristal y un sólido amorfo, por ejemplo, en la densidad de estados electrónicos (DOS). **Se ha encontrado que estos materiales presentan una baja DOS, *pseudogap* (en comparación con los metales), alrededor de la energía de Fermi**, correspondiendo entre $\sim 1/3$ para el sistema Al-Cu-Fe [Klein 91, Pierce 93a] y $\sim 1/10$ para el sistema Al-Pd-Re [Pierce 94] del valor para aluminio puro.

El entendimiento de las propiedades físicas de los cuasicristales son un desafío debido a que ellas presentan un comportamiento inusual. Por ejemplo, **la inusualidad en la propiedades físicas de los cuasicristales se manifiesta en la conductividad eléctrica**. Si bien los elementos constituyentes del sistema cuasicristalino Al-Cu-Fe son metales con alta conductividad eléctrica. El sistema Al-Cu-Fe presenta alta resistencia eléctrica del orden de $10^3 \mu\Omega\text{cm}$ a una temperatura de 4 K [Rapp 99]; es decir, contrario a lo que podría esperarse para una aleación de constituyentes metálicos. Asimismo, al someter a altas temperaturas a un metal se induce un desorden en su estructura debido al incremento de la amplitud de vibración de los átomos de la red, de modo que el movimiento de los electrones en su paso por la red se ve afectado, incrementando así la resistencia eléctrica [Ashcroft 76]. Por el contrario en un cuasicristal al ser sometido a altas temperaturas la resistencia eléctrica disminuye. Estas y otras propiedades electrónicas inusuales de los cuasicristales se analizarán en el siguiente capítulo.

Capítulo 4

Influencia del magnetismo en el transporte electrónico de los cuasicristales icosaédricos

4.1. Pseudogap en la densidad de estados electrónicos

Fujiwara basándose en cálculos *ab-initio* predijo teóricamente la formación de un pseudogap en la DOS en el nivel de Fermi (ancho medio del orden de ~ 1 eV) en los cuasicristales icosaédricos [Fujiwara 89, Fujiwara 91]. Esta predicción explica la estabilidad de las aleaciones cuasicristalinas en las bases de los mecanismos Hume-Rothery; es decir, estos sistemas son fases estabilizadas electrónicamente, lo cual significa que de la interacción entre la superficie de Fermi y la zona Jones (generalización de la zona de Brillouin para materiales no cristalinos) resulta un mínimo en la DOS (pseudogap) alrededor de la energía de Fermi. Dicho mecanismo fue exitosamente usado para explicar la estabilidad de los cuasicristales que contienen metales de transición pasivos¹, tales como los sistemas Al-Mg-Zn o Al-Cu-Li. En el caso de los cuasicristales que contienen metales de transición activos, tales como los sistemas Al-Cu-(Fe,Ru) o Al-Pd-(Mn,Re), adicionalmente a este pseudogap ancho (del orden de ~ 1 eV) en la DOS, un pseudogap fino (del orden de ~ 100 meV) debe ser tomado en cuenta, lo cual resulta de la hibridización entre los orbitales *sp* de aluminio con los orbitales *d* del metal de transición activo (Fe, Ru, Mn, Re, entre otros) [Trambly 95]. **La existencia física del pseudogap ancho fue confirmada experimentalmente a través de las espectroscopías de fotoemisión** [Stadnik 97, Stadnik 99] y de tunelaje [Davydov 96], y medidas del calor específico electrónico a bajas temperaturas [Klein 91, Pierce 93a], **mientras que la existencia del pseudogap fino fue confirmada experimentalmente a través de las espectroscopías de tunelaje** [Escudero 99].

Los pseudogaps en la DOS presente en los cuasicristales icosaédricos hace que estos materiales presenten sorprendentes e inusuales propiedades de transporte con respecto a los elementos que constituyen al cuasicristal. Por ejemplo, la resistividad eléctrica, a 300 K, para el cuasicristal

¹ Se llama metal de transición pasivo o activo a aquellos metales de transición que tienen el orbital *d* lleno o parcialmente lleno, respectivamente.

i-Al₆₅Cu₂₀Ru₁₅ es 6500 $\mu\Omega\text{cm}$ mientras que para el aluminio es de 2.74 $\mu\Omega\text{cm}$. Más aún, la existencia de tales pseudogaps conlleva a que los cuasicristales que tienen metales de transición activos (que presentan los pseudogaps ancho y fino) tienen mayores resistividades, del orden de $\sim 10^4 \mu\Omega\text{cm}$ en Al-Cu-Fe y Al-Pd-Mn, con respecto a aquellos que tienen metales de transición pasivos (que presentan sólo el pseudogap ancho); por ejemplo, de $\sim 800 \mu\Omega\text{cm}$ en Al-Cu-Li.

Las características particulares de la DOS determinan el transporte electrónico en un sistema dado. En efecto, usando la relación de Einstein, Ec. (2.15), las características de la densidad de estados electrónicos alrededor de la energía de Fermi pueden extrapolarse a la conductividad espectral y de ahí a las propiedades de transporte. Fue así que Landauro y Solbrig basándose en resultados *ab-initio* muestran que la conductividad espectral, correspondiente a la fase i-Al-Cu-Fe, puede modelarse satisfactoriamente por medio de la inversa de la suma de dos Lorentzianas. Así, las dos Lorentzianas simulan dos pseudogaps en la conductividad espectral: un pseudogap ancho debido al efecto Hume-Rothery y un pseudogap fino debido a los efectos de hibridización entre los orbitales *sp* de aluminio con los orbitales *d* del metal de transición activo (Fe) [Landauro 00]. A continuación se muestra la aplicación de este modelo a varios sistemas cuasicristalinos.

4.2. Conductividad espectral

La aplicación del modelo de la conductividad espectral que Landauro y Solbrig [Landauro 00] propusieron da buenos resultados en diferentes sistemas afines al cuasicristal [Landauro 01]. Por ejemplo, en sólidos cuasicristalinos i-Al-Cu-Fe, para películas finas de las fases amorfas y cuasicristalinas de Al-Cu-Fe [Madel 00, Häussler 03], para aleaciones amorfas y cuasicristalinas de TM_xAl_{100-x}² [Barzola 07], para el cuasicristal policristalino i-Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂ [Smiljanić 07] y para el cuasicristal monocristalino i-Al₆₄Cu₂₃Fe₁₃ [Smiljanić 07, Dolinšek 07]. Dicho modelo también se aplicó para otros sistemas cuasicristalinos; tales como, para el sólido icosaédrico [Landauro 02] y para películas finas [Häussler 03] de la fase Al-Pd-Re, y para los sólidos i-Al_{65+x}Cu_{20-x}Ru₁₅ ($x = 0, 3$) [Landauro 02]. Más aún, para el cuasicristal i-Al_{70.5}Pd₂₁Mn_{8.5} [Barzola 07] y para el aproximante cuasicristalino Al-Mn-Si [Maciá 05]. Como se observa, el modelo de conductividad espectral que Landauro y Solbrig [Landauro 00] propusieron es consistente con los datos experimentales para un amplio número de materiales cuasicristalinos. Efectivamente, cuando Dolinšek y colaboradores aplicaron este modelo de conductividad espectral para obtener los coeficientes de transporte del cuasicristal, i-Al₆₄Cu₂₃Fe₁₃, que presenta magnetismo débil [Dolinšek 07], obtuvieron resultados que se encuentran en buen acuerdo con los valores encontrados experimentalmente para casi todo el rango de temperaturas de trabajo (desde 4 K hasta 315 K). Sin embargo, **a pesar de este buen acuerdo, en el régimen de bajas temperaturas (< 90 K) se evidencia una clara disconformidad con los resultados experimentales.** Como lo indican Dolinšek y colaboradores esto se debe a efectos magnéticos que no son considerados en dicho modelo; es decir, el modelo de conductividad espectral (dado por la inversa de la suma de dos Lorentzianas) no toma en cuenta los efectos magnéticos.

En lo que sigue, se propone un modelo de conductividad espectral que tome en cuen-

² TM son las iniciales de *Transition Metal*, que significa Metal de Transición.

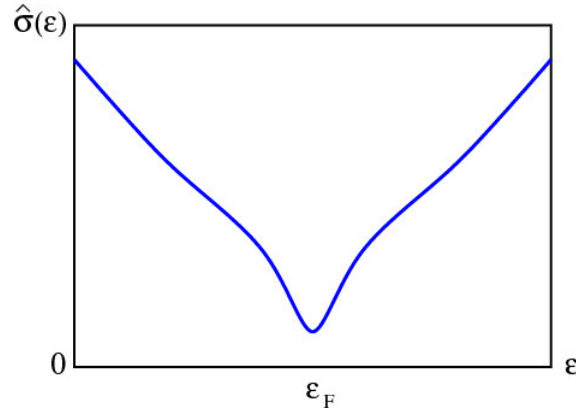


Figura 4.1: Representación esquemática de la conductividad espectral $\hat{\sigma}_d(\varepsilon)$.

ta los efectos magnéticos además de los efectos Hume-Rothery e hibridización $sp-d$. Para este fin nos basamos en la regla inversa de Matthissen la cual es válida para cuasicristales. Esta regla nos dice que la conductividad eléctrica resultante la podemos expresar como la suma de conductividades eléctricas debido a cada mecanismo de transporte. Bajo este contexto, la conductividad espectral total, $\hat{\sigma}(\varepsilon)$, la podemos expresar como la suma de dos contribuciones: una debido a la influencia de los espines (efectos magnéticos), $\hat{\sigma}_s(\varepsilon)$, y la otra debida a los efectos Hume-Rothery e hibridización $sp-d$, $\hat{\sigma}_d(\varepsilon)$, esto es

$$\hat{\sigma}(\varepsilon) = \hat{\sigma}_d(\varepsilon) + \hat{\sigma}_s(\varepsilon), \quad (2.16)$$

donde $\hat{\sigma}_d(\varepsilon)$ esta dado por la inversa de la suma de dos Lorentzianas (modelo que Landauro y Solbrig propusieron [Landauro 00]) y $\hat{\sigma}_s(\varepsilon)$ es el modelo que se propone.

4.2.1. Considerando sólo el transporte de carga eléctrica

Landauro y Solbrig [Landauro 00] propusieron un modelo de conductividad espectral que no considera efectos magnéticos, por consiguiente a dicho modelo lo llamaremos *modelo diamagnético* porque sólo considera el transporte de carga eléctrica. Este modelo está dado por la inversa de la suma de dos Lorentzianas

$$\hat{\sigma}_d(\varepsilon) = B \left\{ \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_1}{(\varepsilon - \delta_1)^2 + \gamma_1^2} + \alpha \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_2}{(\varepsilon - \delta_2)^2 + \gamma_2^2} \right\}^{-1}. \quad (4.1)$$

Este modelo incluye seis parámetros, determinando la característica de cada lorentziana: su altura, $1/(\pi\gamma_i)$, y su posición, δ_i , con respecto a la energía de Fermi, y α es un factor de peso entre las lorentzianas. El parámetro B es un factor de escala medido en unidades de $(\Omega \text{ cm eV})^{-1}$. Así, las dos Lorentzianas simulan dos pseudogaps en la conductividad espectral (mire figura 4.1): un pseudogap ancho (el primer término) debido al efecto Hume-Rothery y un pseudogap fino de-

bido a los efectos de hibridización entre los orbitales sp de aluminio con los orbitales d del metal de transición activo.

Aplicación del modelo diamagnético

Dolinšek y colaboradores en un trabajo recientemente publicado [Dolinšek 07] determinaron las propiedades eléctricas, térmicas y magnéticas intrínsecas del cuasicristal monocristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$. Específicamente, en dicho trabajo se midió la conductividad eléctrica, la termopotencia, la conductividad térmica y la susceptibilidad magnética. Los resultados experimentales fueron modelados empleando el formalismo de CTKG (Ecs. (2.9)-(2.11)) con el modelo de conductividad espectral que Landauro y Solbrig [Landauro 00] propusieron; es decir, el modelo de la inversa de la suma de dos Lorentzianas, $\hat{\sigma}_d(\varepsilon)$ (Ec. (4.1)). Los resultados que ellos obtuvieron estan en buen acuerdo con los valores experimentales para casi todo el rango de temperaturas de trabajo (desde 4 K a 315 K). Sin embargo, para el regimen de bajas temperaturas (< 90 K) se evidencia una clara disconformidad con los resultados experimentales. Esta disconformidad es más notoria en la conductividad eléctrica mientras que para los otros coeficientes esta disconformidad es prácticamente imperceptible. Dolinšek y colaboradores [Dolinšek 07] mencionan que esta disconformidad está asociada a efectos magnéticos que no son considerados en el modelo de $\hat{\sigma}_d(\varepsilon)$.

Seguidamente, se muestran los resultados que Dolinšek y colaboradores [Dolinšek 07] obtuvieron. Los valores experimentales (que son representados por las curvas en círculos rojos) fueron tomados de dicha referencia y para obtener los resultados del modelaje se hicieron las integraciones de los coeficientes cinéticos, \mathcal{L}_{ij} , numéricamente (mire Ecs. (2.9)-(2.11)). Los valores de los parámetros para la conductividad espectral $\hat{\sigma}_d(\varepsilon)$ (Ec. (4.1)) están indicados en la Tabla 4.1. En las dos últimas columnas de dicha Tabla se muestran los valores que se tomaron para la dependencia con la temperatura del potencial químico (mire Ec. (2.14)).

En la figura 4.2a se puede apreciar que los resultados para la conductividad eléctrica estan en buen acuerdo con los valores experimentales para casi todo el rango de temperaturas de trabajo. Sin embargo, para el régimen de bajas temperaturas se evidencia una clara disconformidad con los resultados experimentales (mire figura 4.2b). En esta figura se puede observar que en los valores experimentales se presenta un mínimo en la conductividad eléctrica a la temperatura de ~ 21 K, mientras que el modelo (línea de color azul) para dicha cantidad no presenta ningún

Tabla 4.1: Valores de los parámetros para el modelo de $\hat{\sigma}_d(\varepsilon)$ para el caso del cuasicristal monocristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$. Estos valores han sido tomados de [Dolinšek 07].

| B ($\Omega \text{ cm eV}^{-1}$) | δ_1 (meV) | γ_1 (meV) | α | δ_2 (meV) | γ_2 (meV) | \mathcal{E} ($\mu\text{eV/K}^2$) | ε_F (meV) |
|--|---------------------|---------------------|----------|---------------------|---------------------|---|--------------------------|
| 2551.02 | -43 | 241 | 1.13 | -9 | 38 | 0.145 | 0 |

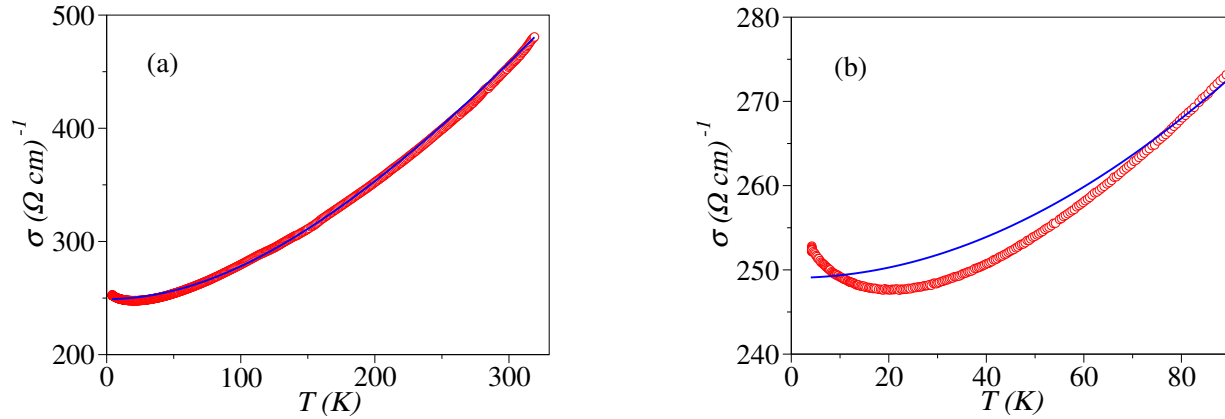


Figura 4.2: (a) Conductividad eléctrica dependiente de la temperatura y (b) es una ampliación de la figura (a) en el intervalo de temperaturas entre 0 y 90 K para el cuasicristal monocristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$. Datos experimentales (en círculos) fueron tomados de la Ref. [Dolinšek 07].

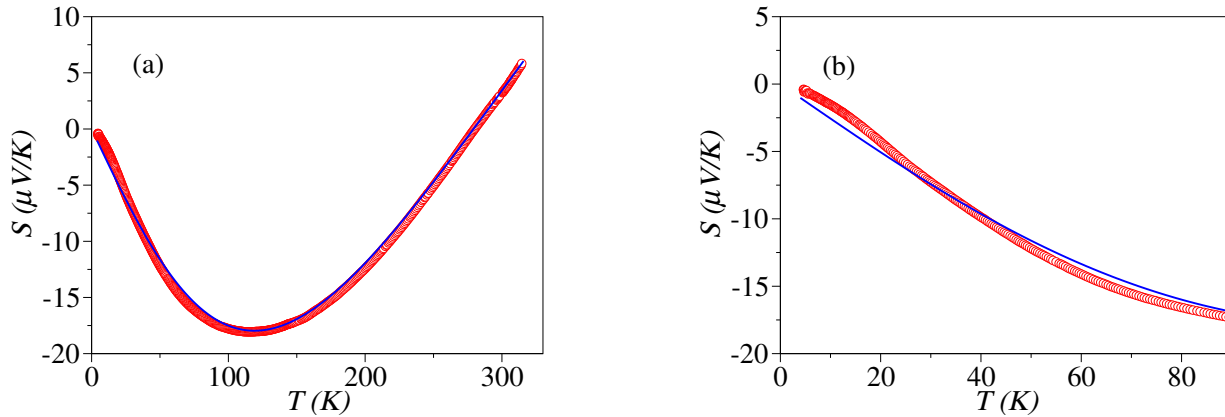


Figura 4.3: (a) Termopotencia dependiente de la temperatura y (b) es una ampliación de la figura (a) en el intervalo de temperaturas entre 0 y 90 K para el cuasicristal monocristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$. Datos experimentales (en círculos) fueron tomados de la Ref. [Dolinšek 07].

mínimo. Este mínimo, presente en la conductividad eléctrica, se atribuye a efectos magnéticos que presenta el cuasicristal monocristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$.

Los resultados para la termopotencia se muestran en la figura 4.3a, se puede apreciar de dicha figura que existe un buen acuerdo con los valores experimentales para casi todo el rango de temperaturas de trabajo. Sin embargo, para el régimen de bajas temperaturas se evidencia una disconformidad con los resultados experimentales (mire figura 4.3b). En esta figura se observa, que para el caso de los valores experimentales, conforme se va disminuyendo la temperatura (desde 40 K a 0 K) la termopotencia se incrementa casi linealmente pero al llegar a la temperatura de ~ 21 K la termopotencia comienza a hacer un cambio de pendiente mientras que el modelo

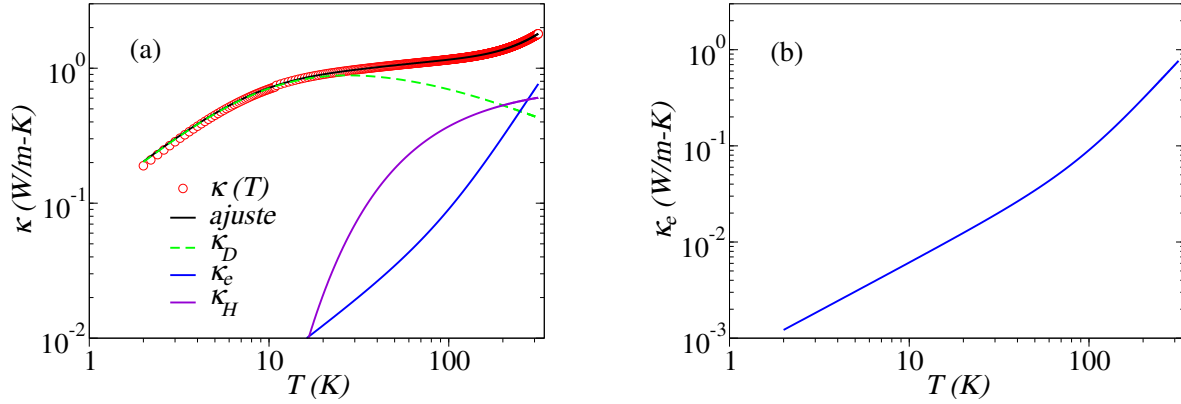


Figura 4.4: (a) Conductividad térmica dependiente de la temperatura para el cuasicristal monocristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$. Donde las curvas de color verde, morado y azul son las contribuciones de Debye, hopping y (b) electrónica a la conductividad térmica, respectivamente. Datos experimentales (en círculos) fueron tomados de la Ref. [Dolinšek 07].

(línea de color azul) para dicha cantidad no presenta ningún cambio de pendiente. Este cambio de pendiente, a bajas temperaturas, en la termopotencia se atribuye, también, a efectos magnéticos que presenta el cuasicristal monocristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$.

En la figura 4.4a se muestran los resultados para la conductividad térmica tanto experimentales como modelaje. Para hacer dicho modelaje Dolinšek y colaboradores consideraron un modelo semicuantitativo apropiado para cuasicristales icosaédricos que fue descrito en sus trabajos previos en el sistema Al-Pd-Mn [Dolinšek 05, Bilušić 07]. La conductividad térmica $\kappa(T)$ la dividieron en tres contribuciones, $\kappa(T) = \kappa_e(T) + \kappa_D(T) + \kappa_H(T)$, donde $\kappa_e(T)$, $\kappa_D(T)$ y $\kappa_H(T)$ representan las contribuciones electrónica, Debye y hopping, respectivamente. Las dos últimas contribuciones se analizan en el apéndice D. Se observa que la contribución electrónica es relevante a temperaturas superiores, aproximadamente, a 20 K (mire figura 4.4b). Por consiguiente, se espera que la contribución del espín electrónico a la conductividad térmica sea prácticamente despreciable. Es decir, la contribución del espín electrónico a la conductividad térmica no es perceptible (mire figura 4.9).

El número de Lorenz dependiente de la temperatura $L(T)$ (Ec. (2.12)) es mostrado en la figura 4.5. Se observa que a temperaturas superiores del régimen $T \rightarrow 0$, $L(T)$ se desvía considerablemente del valor ideal de Wiedemann-Franz $L_0 (= \pi^2 k_B^2 / 3e^2 = 2.44 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2)$, siendo $L/L_0 = 2.1$ a 300 K. Sin embargo, para el régimen de bajas temperaturas el cociente L/L_0 tiende a la unidad, así la ley de Wiedemann-Franz ($\kappa_e/T\sigma = L_0$) es válida sólo en el régimen de bajas temperaturas.

En resumen, los resultados que Dolinšek y colaboradores obtuvieron se encuentran en buen acuerdo con los valores experimentales para casi todo el rango de temperaturas de trabajo (desde 4 K a 315 K) como puede observarse en las figuras 4.2a, 4.3a, 4.4a. Sin embargo, para el régimen de bajas temperaturas ($T < 90$ K) se evidencia una clara disconformidad con los resultados experimentales. Esta disconformidad es más notoria en la conductividad eléctrica (mire figura

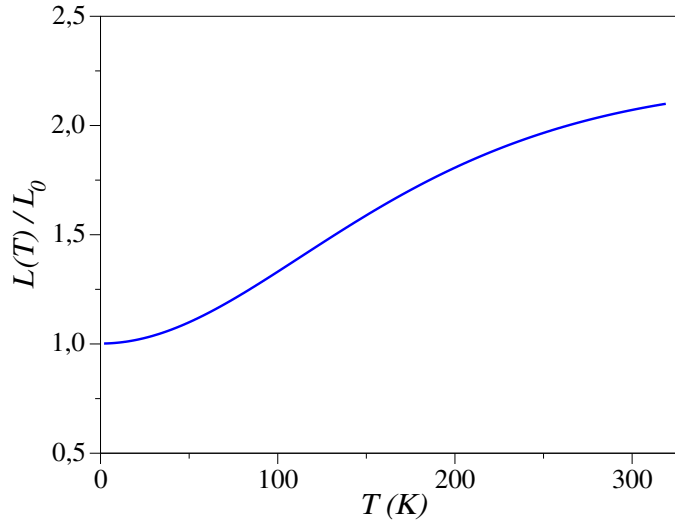


Figura 4.5: Número de Lorenz dependiente de la temperatura para el cuasicristal monocristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ calculado de la Ec. (2.12).

4.2b) mientras que para la termopotencia es apenas perceptible (mire figura 4.3b) y es prácticamente imperceptible en la contribución electrónica a la conductividad térmica (mire figura 4.4b). Para el caso del número de Lorenz no se puede decir si existe o no disconformidad, pues no se tienen valores experimentales para compararlos con los resultados del modelaje. Sin embargo, puesto que la conductividad eléctrica presenta un mínimo en el régimen de bajas temperaturas se debe esperar que existan desviaciones con respecto al valor L_0 en dicho régimen. Esta desviación puede apreciarse en la figura 4.14b (mayores detalles se mencionan más adelante). Dolinšek y colaboradores [Dolinšek 07] mencionan que estas disconformidades con los resultados experimentales están asociadas a efectos magnéticos que no son considerados en el modelo de $\hat{\sigma}_d(\varepsilon)$.

Los valores experimentales, tomados de la referencia [Dolinšek 07], para la susceptibilidad magnética del cuasicristal monocristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ se muestran en la figura 4.6. En dicha figura se observa que existe una transición del estado paramagnético ($\chi > 0$) al estado diamagnético ($\chi < 0$) a la temperatura de ~ 7 K. Pero esta transición no es brusca sino suave; es decir, el valor absoluto de la diferencia entre momentos magnéticos alineados al campo y opuestos al mismo llega a ser cada vez mayor conforme se va aumentando la temperatura (a partir de 7 K), alcanzándose un valor casi constante a partir de ~ 21 K. Dicho valor es la temperatura en la cual se dice que la transición se ha completado. Debe notarse que en esta temperatura, 21 K, se presenta el mínimo en la conductividad eléctrica y, a su vez, ocurre el cambio de pendiente en la termopotencia como se mencionó líneas arriba.

Las propiedades magnéticas de los cuasicristales todavía son materia de discusión, por ejemplo, considerando la susceptibilidad magnética (mire figura 4.6), el cuasicristal monocristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ debe ser clasificado como un material paramagnético débil en lugar de diamagnético [Dolinšek 07]. Es por esto que en el régimen de bajas temperaturas las propiedades magnéticas si influyen en el cálculo de los coeficientes de transporte electrónico (como también

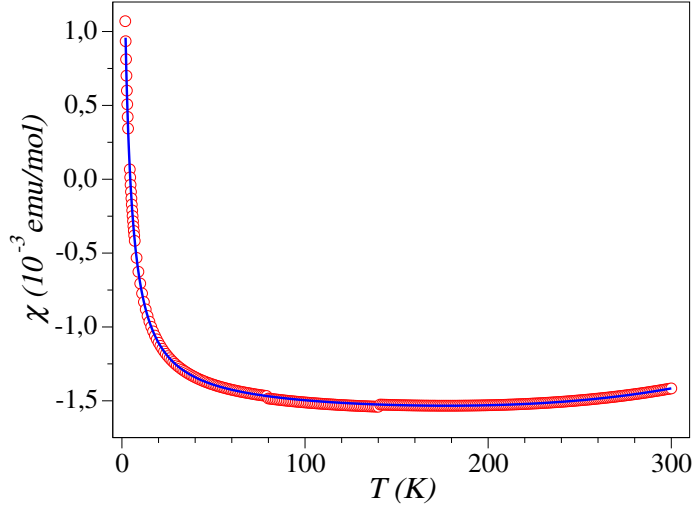


Figura 4.6: Susceptibilidad magnética dependiente de la temperatura $\chi = M/H$ en un campo de $H = 10$ kOe del cuasicristal monocristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$. Donde M es la magnetización y la línea sólida es obtenida mediante un modelo de ajuste que Dolinšek y colaboradores propusieron. Para mayores detalles de dicho ajuste mire [Dolinšek 07].

se menciona en la Ref. [Dolinšek 07]). En el presente trabajo de tesis se propone un modelo para la conductividad espectral $\hat{\sigma}(\varepsilon)$ que incluya la contribución del espín electrónico y que permita, empleando la regla inversa de Matthiessen válida para cuasicristales [Mayou 93, Madel 00], reproducir los experimentos en todo el rango de temperaturas.

4.2.2. Contribución de los espines al transporte electrónico

Como se mencionó líneas arriba, el modelo propuesto para $\hat{\sigma}_d(\varepsilon)$ (Ec. (4.1)) predice correctamente la dependencia de los coeficientes de transporte con la temperatura para un amplio número de materiales cuasicristalinos. Sin embargo, cuando Dolinšek y colaboradores aplicaron este modelo a un cuasicristal que presenta magnetismo dicho modelo no predice correctamente la dependencia de los coeficientes de transporte con la temperatura, en particular en el régimen de bajas temperaturas. Esto es debido a que el modelo de $\hat{\sigma}_d(\varepsilon)$ no toma en cuenta efectos magnéticos. Entonces, para salvar esta disconformidad en el presente trabajo se propone un modelo de conductividad espectral que tome en cuenta los efectos magnéticos además de los efectos Hume-Rothery e hibridización $sp-d$ (ya incluidos en $\hat{\sigma}_d(\varepsilon)$). Para este fin nos basamos en la regla inversa de Matthiessen, la cual es válida para cuasicristales [Mayou 93, Madel 00]. Esta regla nos dice que la conductividad eléctrica resultante la podemos expresar como la suma de conductividades eléctricas debido a cada mecanismo de transporte. Bajo este contexto, la conductividad espectral total, $\hat{\sigma}(\varepsilon)$, la podemos expresar como la suma de dos contribuciones: una debido a la influencia de los espines (efectos magnéticos), $\hat{\sigma}_s(\varepsilon)$, y la otra debida a los efectos

Hume-Rothery e hibridización $sp-d$, $\hat{\sigma}_d(\varepsilon)$, esto es

$$\hat{\sigma}(\varepsilon) = \hat{\sigma}_d(\varepsilon) + \hat{\sigma}_s(\varepsilon), \quad (2.16)$$

donde $\hat{\sigma}_d(\varepsilon)$ esta dado por la inversa de la suma de dos Lorentzianas (modelo que Landauro y Solbrig propusieron en la Ref. [Landauro 00]) y $\hat{\sigma}_s(\varepsilon)$ es el modelo que se propone en este trabajo.

En lo que sigue se muestran las consideraciones que se tomaron para proponer el modelo para $\hat{\sigma}_s(\varepsilon)$. De la figura 4.2b vemos que se presenta un mínimo en la conductividad eléctrica a la temperatura de ~ 21 K. **Esto nos dice que a temperaturas menores que 21 K la conductividad eléctrica comienza a aumentar.** Así, de la relación de Einstein (Ec. (2.15)) sabemos que la conductividad espectral es proporcional al producto de la difusividad electrónica y la densidad de estados electrónicos. **Suponiendo que la difusividad electrónica no cambia con la energía entonces para que aumente la conductividad eléctrica la densidad de estados electrónicos, y por consiguiente la conductividad espectral, deben aumentar alrededor de la energía de Fermi.** Entonces, un aumento en la conductividad espectral alrededor de la energía de Fermi puede ser del tipo de una campana. **Así, empleando la regla inversa de Matthiessen se propone un modelo fenomenológico del tipo gaussiano para la conductividad espectral por parte de los espines; es decir,**

$$\hat{\sigma}_s(\varepsilon) = D \exp \left\{ -[(\varepsilon - \varepsilon_F - \varepsilon')/\nu]^2 \right\}. \quad (4.2)$$

Este modelo gaussiano esta caracterizado por tres parámetros, su ancho medio que es proporcional a ν y su posición, $\varepsilon_F + \varepsilon'$, con respecto al origen para la escala de energía. Si la ener-

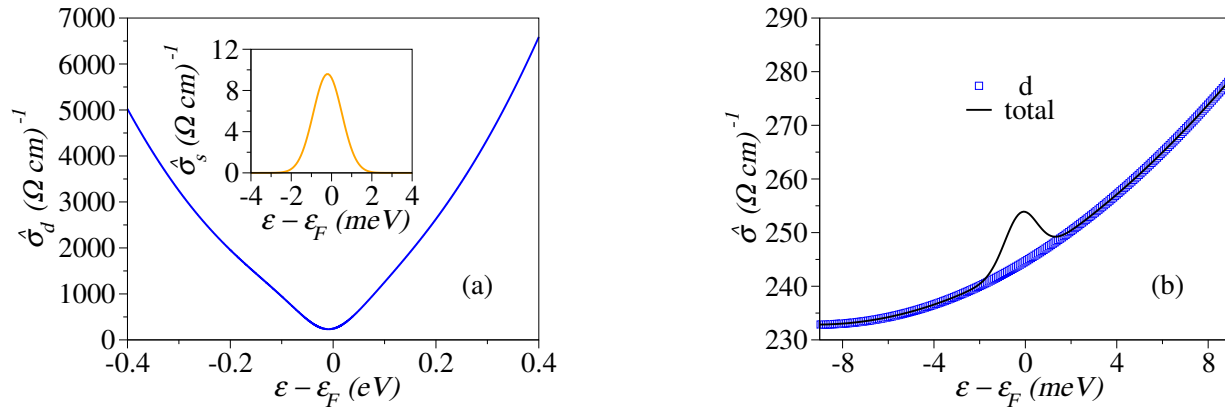


Figura 4.7: (a) Conductividad espectral diamagnética, $\hat{\sigma}_d(\varepsilon)$, y de los espines, $\hat{\sigma}_s(\varepsilon)$ (gráfica interna) y (b) la conductividad espectral total, $\hat{\sigma}(\varepsilon) = \hat{\sigma}_d(\varepsilon) + \hat{\sigma}_s(\varepsilon)$, que representa la suma de dichas conductividades espectrales. En esta última figura se hace una comparación con la contribución diamagnética (curva en cuadrados). Los valores de los parámetros usados para obtener estas gráficas se muestran en la segunda fila de la Tabla 4.2 y en la Tabla 4.3.

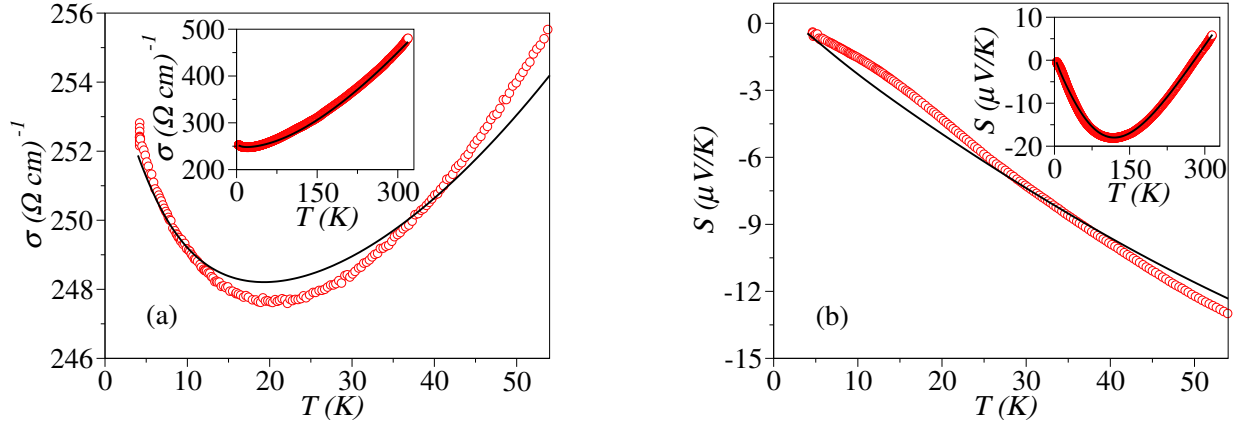


Figura 4.8: (a) Conductividad eléctrica y (b) termopotencia dependientes de la temperatura para el cuasicristal monocristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$. Datos experimentales (en círculos) fueron tomados de la ref. [Dolinšek 07].

gía de Fermi fuera igual a cero ε' nos indicaría la posición de la gaussiana con respecto al origen ($\varepsilon_F = 0$) para la escala de energía. El parámetro D es un factor de escala en unidades de $(\Omega \text{ cm})^{-1}$. Se espera que ν (que tiene unidades de energía) sea proporcional a la integral de intercambio J para dar cuenta del efecto magnético. $\hat{\sigma}_s(\varepsilon)$ sumada con $\hat{\sigma}_d(\varepsilon)$ nos proporcionan un aumento en la conductividad espectral total alrededor de la energía de Fermi tal como se esperaba y aprecia en la figura 4.7. El modelo de la Ec. (4.2) está basado en las referencias [Dolinšek 02, Korringa 53] para discutir la influencia del efecto Kondo en la conductividad eléctrica y por consiguiente en los coeficientes de transporte. Para el presente estudio se espera que éste término tenga relevancia en el régimen de bajas temperaturas.

Aplicación del modelo modificado

Utilizando el formalismo CTKG (Ecs. (2.9)-(2.11)) con el modelo de conductividad espectral $\hat{\sigma}(\varepsilon) = \hat{\sigma}_d(\varepsilon) + \hat{\sigma}_s(\varepsilon)$ se obtienen los coeficientes de transporte. Para este fin integramos numéricamente los coeficientes cinéticos \mathcal{L}_{ij} (mire Ec. (2.13)). Los resultados obtenidos se encuentran en buen acuerdo con los valores experimentales para todo el rango de temperaturas de trabajo, especialmente en el régimen de bajas temperaturas (menores que 90 K). Estos resultados se muestran en las figuras 4.8 y 4.9 para el caso del cuasicristal monocristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$.

En las gráficas internas de las figuras 4.8.a y 4.8.b se muestran los resultados para la conductividad eléctrica y termopotencia dependientes de la temperatura (dentro del rango de 4 K y 315 K), respectivamente. Como puede apreciarse, de dichas figuras se observa que los resultados obtenidos se encuentran en buen acuerdo con los valores experimentales para todo el rango de temperaturas de trabajo, inclusive en el régimen de bajas temperaturas como se muestra en las figuras 4.8.a y 4.8.b. Más aún, para el caso de la conductividad eléctrica el modelo determina el mínimo en la misma, además la temperatura en la cual ocurre este mínimo es de 19 K que está en buen acuerdo con el valor experimental 21 K. Para el caso de la termopotencia el modelo

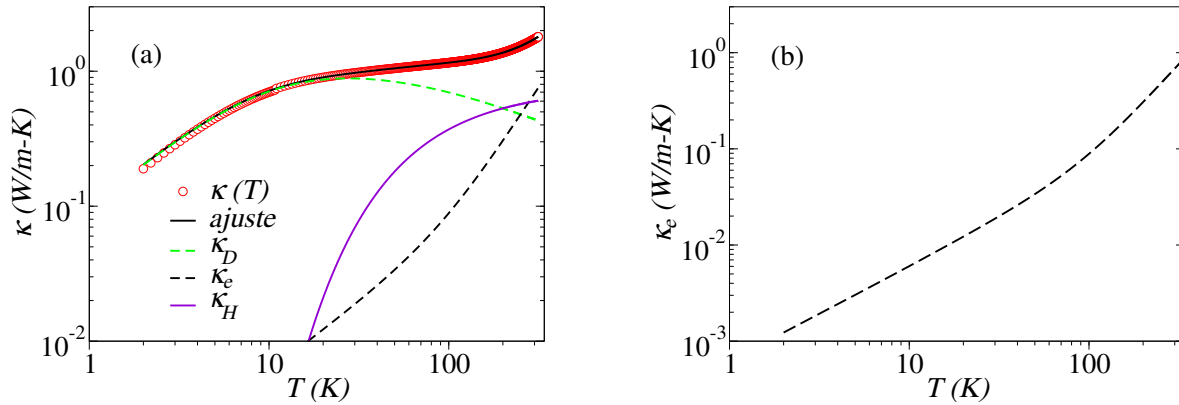


Figura 4.9: (a) Conductividad térmica dependiente de la temperatura para el cuasicristal monocristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$. Las curvas de color verde, morado y negro (curva a rayas) son las contribuciones de Debye, hopping y (b) electrónica a la conductividad térmica, respectivamente. Datos experimentales (en círculos) fueron tomados de la ref. [Dolinšek 07].

no logra predecir el cambio de pendiente que se presenta en la misma a la temperatura de 21 K. Puesto que la contribución electrónica a la conductividad térmica es relevante recién a la temperatura de 20 K, el modelo no presenta diferencias notables con respecto al modelo diamagnético (mire figuras 4.4 y 4.9). El número de Lorenz dependiente de la temperatura se muestra en la figura 4.10. En dicha figura se observa que no hay diferencias notables con respecto al resultado que el modelo diamagnético predice. Los valores de los parámetros que se utilizaron para las conductividades espectrales $\hat{\sigma}_s(\varepsilon)$ y $\hat{\sigma}_d(\varepsilon)$ están indicados en las Tablas 4.3 y 4.2 (segunda fila), respectivamente. En esta última Tabla se observa que se modificaron ligeramente los valores de los parámetros para $\hat{\sigma}_d(\varepsilon)$ con respecto a los valores que propusieron Dolinšek y colaboradores [Dolinšek 07] para mantener un buen acuerdo con los experimentos luego de incluir $\hat{\sigma}_s(\varepsilon)$.

En resumen, el modelo modificado; es decir, el modelo que considera la contribución de los espines además de los efectos Hume-Rothery e hibridización $sp-d$ salva las disconformidades que se presentan entre los resultados que el modelo diamagnético predice y los valores experimentales para los coeficientes de transporte para el caso del cuasicristal monocristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$. Más aún, para el caso de la conductividad eléctrica este modelo determina la temperatura en la cual se presenta el mínimo en la misma, 19 K, que está en buen acuerdo con el valor experimental de 21 K. **Dicho mínimo en la conductividad eléctrica es debido a la competencia que se produce entre los efectos Hume-Rothery e hibridización que tienden a disminuir la conductividad eléctrica cuando la temperatura tiende a cero y el efecto magnético que tiende a aumentar la misma.**

Alternativamente, se realizó analíticamente la integración de los coeficientes cinéticos para así obtener expresiones analíticas cerradas para los coeficientes de transporte (Ecs. (2.9)-(2.11)). Estos resultados podrán ser contrastados con los resultados numéricos y experimentales. A continuación se muestran los detalles para obtener dichas expresiones.

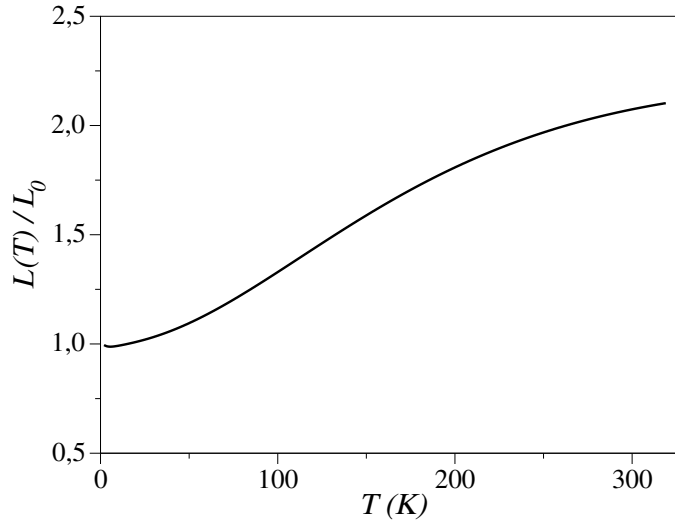


Figura 4.10: Número de Lorenz dependiente de la temperatura para el cuasicristal monocristalino i-Al₆₄Cu₂₃Fe₁₃ calculado de la Ec. (2.12).

Tabla 4.2: Valores de los parámetros para el modelo de $\hat{\sigma}_d(\varepsilon)$ para el caso del cuasicristal monocristalino i-Al₆₄Cu₂₃Fe₁₃. Estos valores fueron ligeramente modificados con respecto a los valores propuestos por Dolinšek y colaboradores [Dolinšek 07].

| | B (Ω cm eV) ⁻¹ | δ_1 (meV) | γ_1 (meV) | α | δ_2 (meV) | γ_2 (meV) | \mathcal{E} (μ eV/K ²) | ε_F (meV) |
|-------------|--|---------------------|---------------------|----------|---------------------|---------------------|--|--------------------------|
| Originales | 2551.02 | -43 | 241 | 1.13 | -9 | 38 | 0.145 | 0 |
| Modificados | 2525.25 | -43 | 241 | 1.14 | -9 | 38 | 0.145 | 0 |

Tabla 4.3: Valores de los parámetros para el modelo de $\hat{\sigma}_s(\varepsilon)$ para el caso del cuasicristal monocristalino i-Al₆₄Cu₂₃Fe₁₃.

| D (Ω cm) ⁻¹ | ν (meV) | ε' (meV) |
|-------------------------------------|----------------|-------------------------|
| 9.6 | 1 | -0.2 |

4.3. Expresiones analíticas para los coeficientes cinéticos

Dentro del marco de la teoría de respuesta lineal los coeficientes de transporte tales como la conductividad eléctrica, la termopotencia y la contribución electrónica a la conductividad térmica se obtienen a partir de las siguientes relaciones [Chester 61, Kubo 57, Greenwood 58],

$$\sigma(T) = \mathcal{L}_{11} \quad (2.9)$$

$$S(T) = \frac{1}{|e|T} \frac{\mathcal{L}_{12}}{\mathcal{L}_{11}} \quad (2.10)$$

$$\kappa_e(T) = \frac{1}{e^2 T} \left\{ \mathcal{L}_{22} - \frac{\mathcal{L}_{12}^2}{\mathcal{L}_{11}} \right\}, \quad (2.11)$$

respectivamente.

Se observa de las Ecs. (2.9)-(2.11), que los coeficientes de transporte se determinan a partir de los coeficientes cinéticos \mathcal{L}_{ij} . Así, para obtener los \mathcal{L}_{ij} usamos la formulación de Chester-Thellung-Kubo-Greenwood (CTKG), la cual está basado en la teoría de respuesta lineal. Dentro de la formulación CTKG los coeficientes cinéticos se determinan a partir de la relación (Ec. (2.13)) [Chester 61, Kubo 57, Greenwood 58],

$$\mathcal{L}_{ij} = (-1)^{i+j} \int d\varepsilon \hat{\sigma}(\varepsilon) (\varepsilon - \mu)^{i+j-2} \left\{ -\frac{\partial f(\varepsilon, \mu, T)}{\partial \varepsilon} \right\}.$$

Puesto que en cuasicristales se cumple la regla inversa de Matthiessen [Mayou 93, Madel 00] la conductividad eléctrica total la podemos expresar como la suma de varios términos independientes. Bajo este contexto, la conductividad espectral total, $\hat{\sigma}(\varepsilon)$, se podrá expresar como la suma de dos contribuciones: una debida a la influencia de los espines, $\hat{\sigma}_s(\varepsilon)$, y la otra debida a los efectos Hume-Rothery e hibridización *sp-d*, $\hat{\sigma}_d(\varepsilon)$. Esto es, de la Ec. (2.16) tenemos que

$$\hat{\sigma}(\varepsilon) = \hat{\sigma}_d(\varepsilon) + \hat{\sigma}_s(\varepsilon).$$

$\hat{\sigma}_d(\varepsilon)$ ya ha sido modelado en trabajos previos (mire [Landauro 00, Dolinšek 07]) mientras que $\hat{\sigma}_s(\varepsilon)$ es el término que se propone en el presente trabajo de tesis. Dentro de este formalismo tenemos la posibilidad de realizar las integraciones de la Ec. (2.13) empleando técnicas numéricas. Alternativamente, la Ec. (2.13) se puede manipular convenientemente para obtener expresiones analíticas para los \mathcal{L}_{ij} y, por consiguiente, para los coeficientes de transporte (Ecs. (2.9)-(2.11)).

Si tenemos en cuenta la Ec. (2.16) entonces la Ec. (2.13) se puede reescribir como

$$\mathcal{L}_{ij} = \mathcal{L}_{ij}^d + \mathcal{L}_{ij}^s \quad (4.3)$$

donde

$$\mathcal{L}_{ij}^d = (-1)^{i+j} \int d\varepsilon \hat{\sigma}_d(\varepsilon) (\varepsilon - \mu)^{i+j-2} \left\{ -\frac{\partial f(\varepsilon, \mu, T)}{\partial \varepsilon} \right\}, \quad (4.4)$$

$$\mathcal{L}_{ij}^s = (-1)^{i+j} \int d\varepsilon \hat{\sigma}_s(\varepsilon) (\varepsilon - \mu)^{i+j-2} \left\{ -\frac{\partial f(\varepsilon, \mu, T)}{\partial \varepsilon} \right\}, \quad (4.5)$$

representan las contribuciones diamagnética (que incluye los efectos Hume-Rothery e hibridización *sp-d*) y de los espines a \mathcal{L}_{ij} , respectivamente.

Por lo tanto, los coeficientes de transporte (Ecs. (2.9)-(2.11)) se pueden expresar como

$$\begin{aligned} \sigma(T) &= \mathcal{L}_{11}^d + \mathcal{L}_{11}^s \\ S(T) &= \frac{1}{|e|T} \frac{\mathcal{L}_{12}^d + \mathcal{L}_{12}^s}{\mathcal{L}_{11}^d + \mathcal{L}_{11}^s} \\ \kappa_e(T) &= \frac{1}{e^2 T} \left\{ (\mathcal{L}_{22}^d + \mathcal{L}_{22}^s) - \frac{(\mathcal{L}_{12}^d + \mathcal{L}_{12}^s)^2}{\mathcal{L}_{11}^d + \mathcal{L}_{11}^s} \right\}. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Así, para calcular los coeficientes de transporte primero debemos determinar los \mathcal{L}_{ij}^d y \mathcal{L}_{ij}^s . Tal como se mencionó líneas arriba, se pueden obtener expresiones analíticas para los \mathcal{L}_{ij}^d y \mathcal{L}_{ij}^s . Las expresiones analíticas para los \mathcal{L}_{ij}^d ya fueron obtenidas por Landauro, Maciá y Solbrig [Landauro 03]. En el presente trabajo hacemos una breve discusión de dichas expresiones. Además, también se obtienen las expresiones analíticas para los \mathcal{L}_{ij}^s . A continuación se muestra un resumen de lo se hizo para obtener las expresiones analíticas para los \mathcal{L}_{ij}^d y \mathcal{L}_{ij}^s (mire apéndice B para mayores detalles).

4.3.1. Contribución diamagnética \mathcal{L}_{ij}^d

A continuación se reproduce el procedimiento seguido por Landauro, Maciá y Solbrig [Landauro 03] para obtener las expresiones analíticas para la contribución diamagnética al coeficiente cinético, \mathcal{L}_{ij}^d . Para ello procedemos como sigue (mire el apéndice B para mayores detalles): (i) introducimos la variable $x = \beta(\varepsilon - \mu)$ con $\beta = (k_B T)^{-1}$. Así, la conductividad espectral $\hat{\sigma}_d(\varepsilon) \equiv \hat{\sigma}_d(x)$, Ec. (4.1), puede expresarse como

$$\hat{\sigma}_d(x) = c_0 P_4(x) / P_2(x), \quad (4.7)$$

con $c_0 = \pi B(\gamma_1 + \alpha\gamma_2)^{-1}$, y los polinomios $P_i(x)$ son definidos en el apéndice B. (ii) Si empleamos una serie de Taylor de $P_2^{-1}(x)$ alrededor de la energía de Fermi³, ε_F , entonces se obtiene una forma polinomial para $\hat{\sigma}_d(x)$ y la contribución diamagnética al coeficiente cinético (\mathcal{L}_{ij}^d), Ec. (4.4), puede ser integrada término por término. La serie se truncó después de mantener los seis primeros términos. (iii) Finalmente, para simplificar el resultado se tomó $\mu \simeq \varepsilon_F$. En resumen se

³ Es decir, alrededor de $x_0 = \beta(\varepsilon_F - \mu)$.

obtiene

$$\begin{aligned}\mathcal{L}_{11}^d &= \sigma_0 \left[1 + \xi_2 b T^2 + \xi_4 b^2 T^4 + (g_1 \xi_4 - g_2 \xi_3) b^3 T^6 \right] \\ \mathcal{L}_{12}^d &= -2\sigma_0 b T^2 \left[\xi_1 + \xi_3 b T^2 + \left(\frac{1}{4} q_0 g_2 \xi_4 - g_3 \xi_3 \right) b^2 T^4 \right] \\ \mathcal{L}_{22}^d &= \sigma_0 b T^2 \left[1 + \frac{21}{5} \xi_2 b T^2 + (q_0 g_3 \xi_4 - g_4 \xi_3) b^2 T^4 \right],\end{aligned}\tag{4.8}$$

donde la definición de los parámetros ξ_i y g_i se indican en el apéndice B.

4.3.2. Contribución de los espines \mathcal{L}_{ij}^s

A continuación se obtienen las expresiones analíticas para la contribución de los espines al coeficiente cinético, \mathcal{L}_{ij}^s . Para ello precedemos como sigue: (i) introducimos la variable $x = (\varepsilon - \varepsilon_F - \varepsilon')/\nu$ con $\mu = \varepsilon_F$ (Ec. (2.14)). Así, la Ec. (4.5) se convierte en

$$\mathcal{L}_{ij}^s = \frac{1}{2} (-\nu)^{i+j-2} \int dx \hat{\sigma}_s(x) (x + \Delta)^{i+j-2} \frac{d}{dx} \left\{ \tanh \left[\frac{\beta \nu}{2} (x + \Delta) \right] \right\}, \tag{4.9}$$

con $\Delta = \varepsilon'/\nu$, $\beta = (k_B T)^{-1}$ y

$$\hat{\sigma}_s(\varepsilon) \equiv \hat{\sigma}_s(x) = D \exp(-x^2). \tag{4.10}$$

(ii) Se reemplaza el desarrollo del binomio de Newton para el término $(x + \Delta)^n$ (con $n = i + j - 2$), entonces la ecuación obtenida puede ser integrada por partes. (iii) Se desarrolla en serie de Taylor el término $\tanh[\beta \nu (x + \Delta)/2]$ alrededor de $x_0 = -\Delta$, válido para $|\beta \nu (x + \Delta)/2| < \pi/2$; es decir $|\varepsilon - \varepsilon_F| < \pi k_B T_{\min}$, donde T_{\min} representa la temperatura mínima para la cual es válida esta aproximación. Así, la contribución de los espines al coeficiente cinético \mathcal{L}_{ij}^s puede ser integrado término por término. La serie se truncó después de mantener los tres primeros términos. En resumen se obtiene

$$\begin{aligned}\mathcal{L}_{11}^s &= \sigma_{0s} \left[\frac{\nu}{k_B T} - \zeta_1 \left(\frac{\nu}{k_B T} \right)^3 + \zeta_2 \left(\frac{\nu}{k_B T} \right)^5 \right] \\ \mathcal{L}_{12}^s &= -\sigma_{0s} \varepsilon' \left[\frac{\nu}{k_B T} - \zeta_3 \left(\frac{\nu}{k_B T} \right)^3 + \zeta_4 \left(\frac{\nu}{k_B T} \right)^5 \right] \\ \mathcal{L}_{22}^s &= \sigma_{0s} \nu^2 \left[4\zeta_1 \frac{\nu}{k_B T} - 6\zeta_2 \left(\frac{\nu}{k_B T} \right)^3 + \zeta_5 \left(\frac{\nu}{k_B T} \right)^5 \right].\end{aligned}\tag{4.11}$$

Estas expresiones son válidas para temperaturas mayores que T_{\min} . Pues a temperaturas menores que este valor se presentan divergencias en dichas expresiones debido a la dependencia de la inversa de la temperatura. Para el caso del cuasicristal monocristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ esta temperatura es 8 K. Este valor se obtuvo, en un trabajo previo [Espinoza 09], después de realizar la gráfica de la expansión para \mathcal{L}_{11}^s considerando los primeros términos de tal expansión. Se encontró que estas gráficas convergen al gráfico cuando sólo se consideran los tres primeros términos en la expansión para \mathcal{L}_{11}^s . Más aún, dicha convergencia se da para temperaturas mayores que 8 K. Mayor información acerca de esto puede ser encontrado en la ref. [Espinoza 09].

4.4. Expresiones analíticas para los coeficientes de transporte electrónico

Dichas expresiones se obtiene al reemplazar las Ecs. (4.8) y (4.11) correspondientes a los coeficientes cinéticos, en la Ec. (4.6), correspondiente a los coeficientes de transporte. A continuación presentamos estas ecuaciones analíticas para la conductividad eléctrica, termopotencia, contribución electrónica a la conductividad térmica y el número de Lorenz.

4.4.1. Conductividad eléctrica

Para este caso se tiene que la expresión analítica está dada por

$$\begin{aligned}\sigma(T) &= \mathcal{L}_{11}^d(T) + \mathcal{L}_{11}^s(T) \\ &= \sigma_d(T) + \sigma_s(T),\end{aligned}\tag{4.12}$$

donde

$$\sigma_d(T) = \sigma_0 \left[1 + \xi_2 b T^2 + \xi_4 b^2 T^4 + (g_1 \xi_4 - g_2 \xi_3) b^3 T^6 \right]\tag{4.13a}$$

$$\sigma_s(T) = \sigma_{0s} \left[\frac{\nu}{k_B T} - \zeta_1 \left(\frac{\nu}{k_B T} \right)^3 + \zeta_2 \left(\frac{\nu}{k_B T} \right)^5 \right]\tag{4.13b}$$

son las contribuciones debido a los efectos Hume-Rothery e hibridización $sp-d$ (diamagnética) y de los espines a la conductividad eléctrica, respectivamente.

Se observa de la Ec. (4.12) que la regla inversa de Matthiessen, válida para cuasicristales, sigue manteniéndose. Además, de las Ecs. (4.13a) y (4.13b) se observa que conforme se disminuye la temperatura la contribución diamagnética tiende a un valor constante σ_0 mientras que la contribución del espín electrónico aumenta cada vez más⁴ a medida que se disminuye la tempe-

⁴ Sin llegar a ser un valor muy grande, pues esta expresión (Ec. (4.13b)) es válida para temperaturas mayores que T_{\min} .

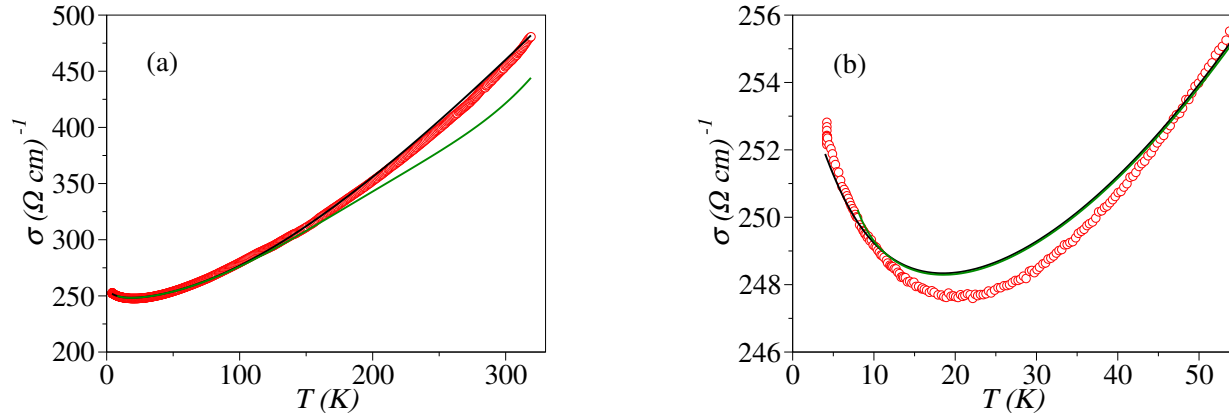


Figura 4.11: (a) Conductividad eléctrica dependiente de la temperatura y (b) es una ampliación de la figura (a) pero en el intervalo de temperaturas entre 0 y 54 K para el cuasicristal monocristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$. Datos experimentales (en círculos) fueron tomados de la Ref. [Dolinšek 07].

ratura. Esto conlleva a que se produzca un mínimo en la conductividad eléctrica en el régimen de bajas temperaturas. Dicho mínimo es debido a la competencia que se produce entre los efectos Hume-Rothery e hibridización que tienden a disminuir la conductividad eléctrica cuando la temperatura tiende a cero y el efecto magnético que tiende a aumentar la misma.

En lo sucesivo los ajustes de los datos experimentales correspondientes a las expresiones analíticas estarán representadas por líneas de color verde, mientras que los ajustes correspondientes a los resultados numéricos estarán representados por líneas de color negro y los valores experimentales por una curva en círculos rojos. Los valores de los parámetros que se utilizaron para $\hat{\sigma}_s(\varepsilon)$ se muestran en la Tabla 4.3 mientras que los valores de los parámetros para $\hat{\sigma}_d(\varepsilon)$ se muestran en la segunda fila de la Tabla 4.2 con la sola excepción que \mathcal{E} es igual a cero. Pues, para obtener las expresiones analíticas se empleó la aproximación $\mu \simeq \varepsilon_F$.

En la figura 4.11 se muestra el ajuste de la expresión analítica para la conductividad eléctrica, Ec. (4.12), comparada con los resultados numéricos y con los valores experimentales para el caso del cuasicristal monocristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$. Se observa de dicha comparación que los resultados están en buen acuerdo hasta la temperatura de ~ 150 K, por consiguiente la ventana de fiabilidad para tal expresión analítica es 150 K. Puesto que, las disconformidades que el modelo diamagnético presenta se da en el régimen de bajas temperaturas ($T < 90$ K), entonces tal expresión analítica es suficiente para describir la dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura en el régimen de bajas temperaturas (mire figura 4.11b).

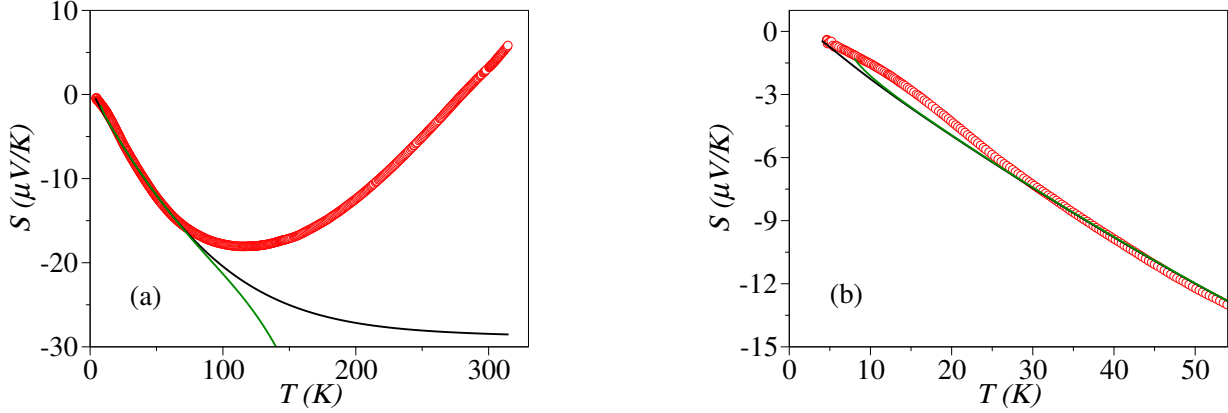


Figura 4.12: (a) Termopotencia dependiente de la temperatura y (b) es una ampliación de la figura (a) pero en el intervalo de temperaturas entre 0 y 54 K para el cuasicristal monocristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$. Datos experimentales (en círculos) fueron tomados de la Ref. [Dolinšek 07].

4.4.2. Termopotencia

La expresión analítica para la termopotencia está dada por

$$\begin{aligned}
 S(T) &= \frac{1}{|e|T} \frac{\mathcal{L}_{12}^d(T) + \mathcal{L}_{12}^s(T)}{\mathcal{L}_{11}^d(T) + \mathcal{L}_{11}^s(T)} \\
 &= \frac{1}{|e|T} \frac{\mathcal{L}_{12}^d(T) + \mathcal{L}_{12}^s(T)}{\sigma(T)},
 \end{aligned} \tag{4.14}$$

donde $\sigma(T)$ está dado por Ec. (4.12) y

$$\mathcal{L}_{12}^d(T) = -2\sigma_0 b T^2 \left[\xi_1 + \xi_3 b T^2 + \left(\frac{1}{4} q_0 g_2 \xi_4 - g_3 \xi_3 \right) b^2 T^4 \right] \tag{4.15a}$$

$$\mathcal{L}_{12}^s(T) = -\sigma_0 s \varepsilon' \left[\frac{\nu}{k_B T} - \zeta_3 \left(\frac{\nu}{k_B T} \right)^3 + \zeta_4 \left(\frac{\nu}{k_B T} \right)^5 \right] \tag{4.15b}$$

son las contribuciones debido a los efectos Hume-Rothery e hibridización $sp-d$ (diamagnética) y de los espines al coeficiente cinético \mathcal{L}_{12} , respectivamente.

En la figura 4.12 se muestra el ajuste de la expresión analítica para la termopotencia, Ec. (4.14), comparada con los resultados numéricos y con los valores experimentales para el caso del cuasicristal monocristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$. De dicha figura observamos que la ventana de fiabilidad para tal expresión es 80 K. Además, de la figura 4.12b se observa que tanto el resultado analítico como el numérico no predicen adecuadamente el cambio de pendiente en la termopotencia que muestran los valores experimentales (mire curva en círculos rojos), el cual ocurre a

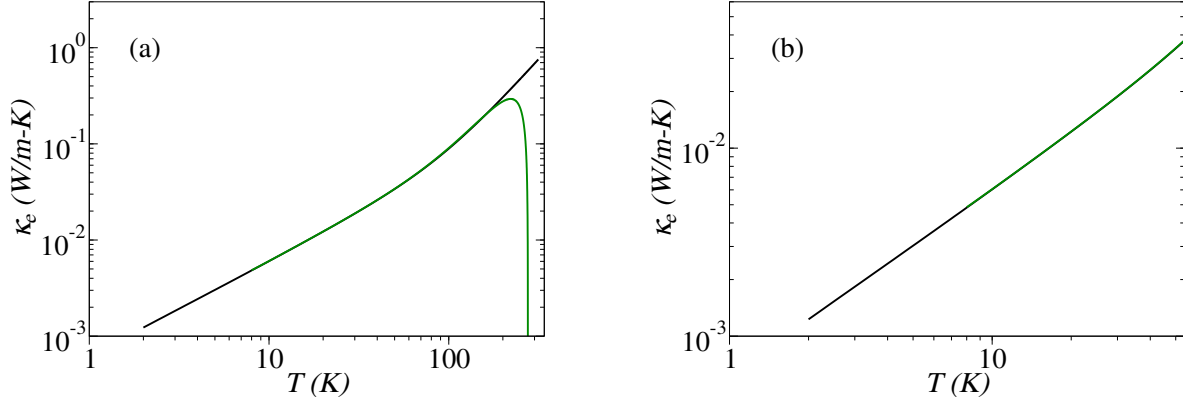


Figura 4.13: (a) Contribución electrónica a la conductividad térmica dependiente de la temperatura y (b) es una ampliación de la figura (a) pero en el intervalo de temperaturas entre 0 y 54 K para el cuasicristal monocristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$.

la temperatura de 21 K. Esto tal vez es debido a que los valores de los parámetros (para las conductividades espectrales $\hat{\sigma}_d(\varepsilon)$ y $\hat{\sigma}_s(\varepsilon)$) que se utilizaron para hacer tales ajustes no sean los más adecuados, pues como se mencionó líneas arriba los valores de los parámetros para $\hat{\sigma}_d(\varepsilon)$ propuestos por Dolinšek y colaboradores [Dolinšek 07] han sido mantenidos (con ligeras modificaciones) e incluidos así en el ajuste con $\hat{\sigma}_s(\varepsilon)$. Más adecuado sería ajustar completamente $\hat{\sigma}_d(\varepsilon)$ y $\hat{\sigma}_s(\varepsilon)$ a los valores experimentales para encontrar un mejor acuerdo con los datos experimentales de la termopotencia.

4.4.3. Contribución electrónica a la conductividad térmica

Para este caso se tiene que la expresión analítica está dada por

$$\begin{aligned}\kappa_e(T) &= \frac{1}{e^2 T} \left\{ (\mathcal{L}_{22}^d + \mathcal{L}_{22}^s) - \frac{(\mathcal{L}_{12}^d + \mathcal{L}_{12}^s)^2}{\mathcal{L}_{11}^d + \mathcal{L}_{11}^s} \right\} \\ &= \frac{1}{e^2 T} [\mathcal{L}_{22}^d(T) + \mathcal{L}_{22}^s(T)] - T\sigma(T) [S(T)]^2,\end{aligned}\tag{4.16}$$

donde $\sigma(T)$, $S(T)$ están dados por la Ecs. (4.12) y (4.14), respectivamente, y

$$\mathcal{L}_{22}^d(T) = \sigma_0 b T^2 \left[1 + \frac{21}{5} \xi_2 b T^2 + (q_0 g_3 \xi_4 - g_4 \xi_3) b^2 T^4 \right]\tag{4.17a}$$

$$\mathcal{L}_{22}^s(T) = \sigma_0 s \nu^2 \left[4\zeta_1 \frac{\nu}{k_B T} - 6\zeta_2 \left(\frac{\nu}{k_B T} \right)^3 + \zeta_5 \left(\frac{\nu}{k_B T} \right)^5 \right]\tag{4.17b}$$

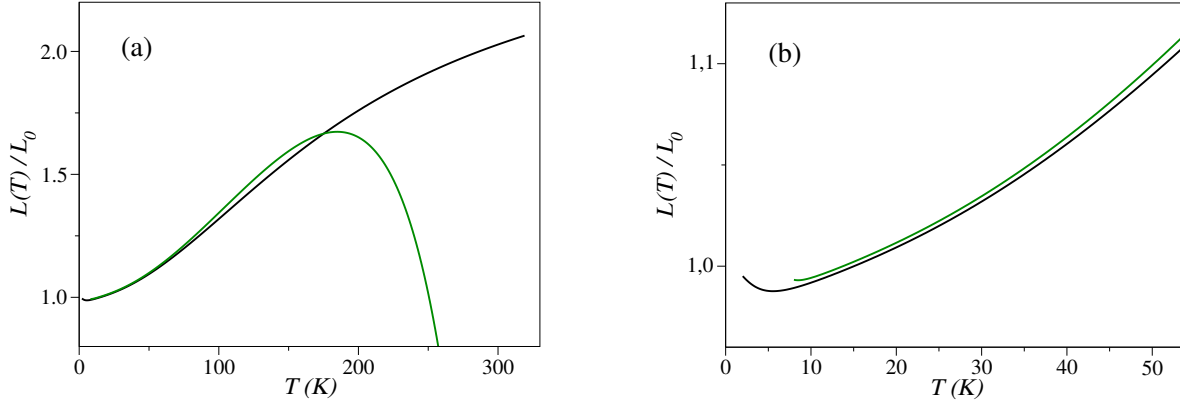


Figura 4.14: (a) Número de Lorenz dependiente de la temperatura calculado de la Ec. (2.12) y (b) es una ampliación de la figura (a) pero en el intervalo de temperaturas entre 0 y 54 K para el cuasicristal monocristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$.

son las contribuciones debido a los efectos Hume-Rothery e hibridización $sp-d$ (diamagnética) y de los espines al coeficiente cinético \mathcal{L}_{22} , respectivamente.

La contribución electrónica a la conductividad térmica para el caso del cuasicristal monocristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ se muestra en la figura 4.13. En dicha figura se muestra el ajuste de la expresión analítica, (Ec. (4.16)), comparada con los resultados numéricos. Se observa que no existen disconformidades entre ambos resultados hasta la temperatura de ~ 200 K. Esto nos indica que la ventana de fiabilidad para tal expresión es 200 K.

4.4.4. Número de Lorenz

La expresión analítica para el número de Lorenz se obtiene a partir de la Ec. (4.18)

$$L(T) = \frac{\kappa_e(T)}{T\sigma(T)}, \quad (4.18)$$

donde $\kappa_e(T)$ y $\sigma(T)$ están dados por las Ecs. (4.16) y (4.12), respectivamente.

El número de Lorenz dependiente de la temperatura para el caso del cuasicristal monocristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ se muestra en la figura 4.14a. Se observa de dicha figura que el ajuste de la expresión analítica (Ec. (4.18)) comparada con el resultado numérico están en buen acuerdo hasta la temperatura de ~ 150 K. Esto nos indica que la ventana de fiabilidad para tal expresión es 150 K. En la figura 4.14b se muestra una ampliación de la figura 4.14a pero en el intervalo de temperaturas entre 0 y 54 K. En esta figura se observa que se presenta un mínimo a la temperatura de ~ 5 K, cuyo valor mínimo es aproximadamente 0.98 que comparado con 1 se diferencia sólo en 2 centésimas. Este valor mínimo se atribuye al mínimo que presenta la conductividad eléctrica, pues el número de Lorenz esta dado por $L = \kappa_e/T\sigma$. Además esas pequeñas diferencias que existen entre ambos resultados, se debe a correcciones del orden de milésimas y en esta figura son perceptibles sólo debido a la escala que se ha tomado para los ejes de abscisas y ordenadas.

4.5. Determinación del mínimo en la conductividad eléctrica

Otro punto importante de este modelo es que para el caso de la conductividad eléctrica nos permite determinar la temperatura en la cual esta presenta un mínimo. En el apéndice C se muestran los cálculos detallados para obtener esta temperatura analítica, T_{\min}^{analit} . Dicha relación está dada por

$$T_{\min}^{\text{analit}} = \left\{ \frac{3}{8} \frac{\epsilon \nu}{k_B^3 \xi_2 \pi^{5/2}} \frac{D}{B} \right\}^{1/3} \quad (4.19)$$

donde ϵ y ξ_2 se definen en el apéndice B. Esta expresión se escribe explícitamente como

$$T_{\min}^{\text{analit}} = \left\{ \frac{3}{8} \frac{D\nu}{B k_B^3 \pi^{5/2}} \left[\frac{(\gamma_1 \epsilon_2^2 + \alpha \gamma_2 \epsilon_1^2)^3}{(\gamma_1 \epsilon_2^2 + \alpha \gamma_2 \epsilon_1^2)(\gamma_1 \epsilon_2^4 + \alpha \gamma_2 \epsilon_1^4) - 4\alpha \gamma_1 \gamma_2 (\tilde{\delta}_1 \epsilon_2^2 - \tilde{\delta}_2 \epsilon_1^2)^2} \right] \right\}^{1/3} \quad (4.20)$$

con

$$\epsilon_i^2 = \gamma_i^2 + \tilde{\delta}_i^2, \quad \tilde{\delta}_i = \delta_i - \mu, \quad i = 1, 2,$$

donde al reemplazar los valores de los parámetros dados por las Tablas 4.2 (segunda fila) y 4.3, con $\mu \simeq \varepsilon_F$, obtenemos la **temperatura analítica** $T_{\min}^{\text{analit}} \simeq 19.4$ K la cual se encuentra dentro del rango de validez en comparación con la **temperatura experimental**, $T_{\min}^{\text{exp}} = 21$ K. Cabe mencionar también que la curva para $\sigma(T)$ obtenida mediante integración numérica de los coeficientes cinéticos \mathcal{L}_{11}^d y \mathcal{L}_{11}^s (Ec. (4.12)) presenta un mínimo a la temperatura $T_{\min}^{\text{num}} = 19$ K (donde T_{\min}^{num} representa la **temperatura numérica**). Un resumen de esto puede verse en la Tabla 4.4. Haciendo una comparación de estas tres temperaturas podemos notar que la expresión dada por la Ec. (4.20) está en buen acuerdo con el resultado numérico y el valor experimental. En la figura 4.15 se muestra una comparación de estas tres temperaturas.

Tabla 4.4: Temperaturas en la cual ocurre un mínimo en la conductividad eléctrica.

| T_{\min}^{exp} | T_{\min}^{num} | T_{\min}^{analit} |
|-------------------------|-------------------------|----------------------------|
| 21 K | 19 K | 19.4 K |

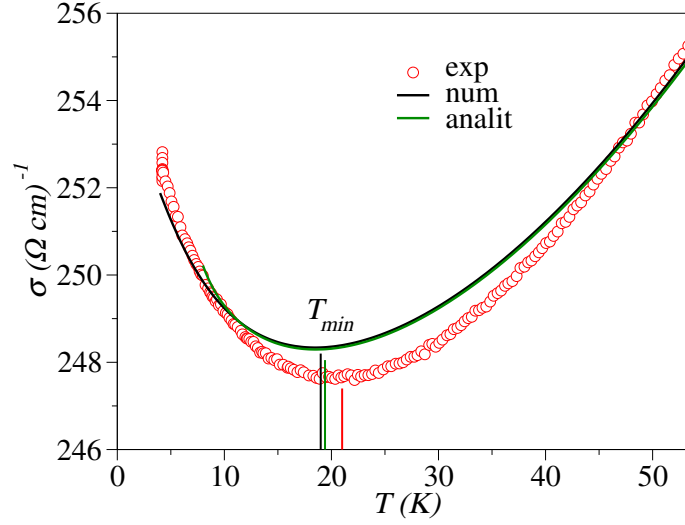


Figura 4.15: Comparación de las temperaturas en la cual ocurre un mínimo en la conductividad eléctrica para el cuasicristal monocristalino i-Al₆₄Cu₂₃Fe₁₃. Estos valores están dados en la Tabla 4.4.

4.6. Importancia de la contribución magnética en los coeficientes de transporte electrónico

De los resultados mostrados líneas arriba, se tiene que la conductividad eléctrica y la termodinámica están dados por las Ecs. (4.12) y (4.14)

$$\sigma(T) = \sigma_d(T) + \sigma_s(T)$$

$$S(T) = \frac{1}{|e|T} \frac{\mathcal{L}_{12}^d(T) + \mathcal{L}_{12}^s(T)}{\sigma_d(T) + \sigma_s(T)},$$

respectivamente. Donde σ_d , σ_s y \mathcal{L}_{12}^d están dados por las Ecs. (4.13a), (4.13b) y (4.15a), respectivamente, mientras que \mathcal{L}_{12}^s está dado por

$$\mathcal{L}_{12}^s(T) = -\sigma_{0s}\varepsilon' \left[\frac{\nu}{k_B T} - \zeta_3 \left(\frac{\nu}{k_B T} \right)^3 + \zeta_4 \left(\frac{\nu}{k_B T} \right)^5 \right]. \quad (4.15b)$$

Si consideramos ε' igual a cero; es decir, consideramos que la gaussiana está centrada en la energía de Fermi (mire Ec. (4.2)), entonces se tendría que \mathcal{L}_{12}^s es igual a cero. Así, las Ecs. (4.12) y (4.14) se reescriben en una forma más compacta; es decir

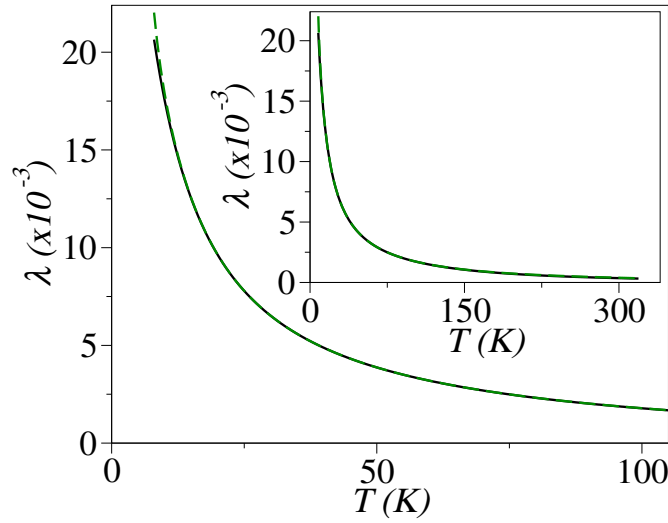


Figura 4.16: Comparación de los parámetros λ calculado tanto numérica (curva de color negro) como analíticamente (curva de color verde). En esta figura se muestra la dependencia de λ con la temperatura dentro del rango de 8 K hasta 105 K mientras que en el gráfico interno se muestra la dependencia en todo el rango de temperaturas (desde 8 K hasta 340 K). Los valores de los parámetros que se utilizaron para hacer estas gráficas están dados en las Tablas 4.2 (segunda fila) y 4.3, con la excepción de que \mathcal{E} y \mathcal{E}' son iguales a cero, para el cuasicristal monocristalino i-Al₆₄Cu₂₃Fe₁₃.

$$\sigma(T) = \sigma_d(T) \{1 + \lambda(T)\} \quad (4.21a)$$

$$S(T) = S_d(T) \left\{ \frac{1}{1 + \lambda(T)} \right\} \quad \text{con} \quad S_d(T) = \frac{1}{|e|T} \frac{\mathcal{L}_{12}^d(T)}{\sigma_d(T)}, \quad (4.21b)$$

donde se ha introducido el parámetro adimensional, λ , dependiente de la temperatura

$$\lambda(T) = \frac{\sigma_s(T)}{\sigma_d(T)} = \frac{\mathcal{L}_{11}^s(T)}{\mathcal{L}_{11}^d(T)}. \quad (4.22)$$

Este parámetro λ muestra la relevancia de la contribución de los espines en los coeficientes de transporte electrónico. Dicho parámetro puede calcularse utilizando tanto técnicas numéricas como analíticas. Así, utilizando técnicas analíticas se tiene que λ está dado por

$$\lambda^{\text{analit}}(T) = \frac{\sigma_{0s}}{\sigma_0} \left\{ \frac{\frac{\nu}{k_B T} - \zeta_1 \left(\frac{\nu}{k_B T} \right)^3 + \zeta_2 \left(\frac{\nu}{k_B T} \right)^5}{1 + \xi_2 b T^2 + \xi_4 b^2 T^4 + (g_1 \xi_4 - g_2 \xi_3) b^3 T^6} \right\}. \quad (4.23)$$

Los resultados tanto numéricos como analíticos para $\lambda(T)$ se muestran en la figura 4.16. En dicha figura se aprecia que ambos resultados están en buen acuerdo en todo el rango de temperaturas, desde 8 K hasta 340 K (mire gráfico interno), salvo las pequeñas diferencias para temperaturas menores que 10 K (mire figura). **Más aún, se observa que este parámetro, $\lambda(T)$, es relevante hasta la temperatura de ~ 20 K**, teniendo un valor aproximado de un centésimo. Después de este valor de temperatura (20 K) el parámetro λ sólo está cambiando en el orden de las milésimas llegando a ser un valor casi constante para temperaturas superiores de 150 K, tal como puede apreciarse en el gráfico interno de la figura 4.16.

Debe notarse que **la relevancia del parámetro λ hasta la temperatura de 20 K está en conformidad con los resultados experimentales tanto para la conductividad eléctrica como para la termopotencia** porque justo a esta temperatura, aproximadamente, se presenta el mínimo en la conductividad eléctrica y el cambio de pendiente en la termopotencia. Además, este resultado es consistente con el cambio en la susceptibilidad (descrito en la subsección 4.2.1).

Por otro lado, este parámetro puede ser relevante a temperaturas superiores de 20 K en otros sistemas cuasicristalinos, tales como el sistema Al-Pd-Mn donde el mínimo en la conductividad eléctrica se presenta a temperaturas dentro del rango de 40 K y 180 K [Sagdeo 11]. Esto nos llevaría a pensar que la contribución de los espines en los coeficientes de transporte electrónico es relevante hasta temperaturas entre 40 K y 180 K.

Capítulo 5

Aplicaciones del modelo propuesto

En el presente capítulo se muestran aplicaciones del modelo propuesto en el capítulo 4 para los siguientes sistemas: los policuasicristales $i\text{-Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ y $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (tanto para la fase sólida como para su contraparte nanoestructurada), y para el monocuasicristal $i\text{-Al}_{70.8}\text{Pd}_{20.9}\text{Mn}_{8.3}$. Los resultados indican que el modelo describe satisfactoriamente la dependencia con la temperatura de los coeficientes de transporte electrónico, tales como la conductividad eléctrica y la termopotencia. Más aún, el modelo determina la temperatura en la cual se presenta un mínimo en la conductividad eléctrica. Finalmente, se propone el parámetro λ que nos permite cuantificar el efecto magnético sobre los coeficientes de transporte electrónico.

5.1. Breve introducción del magnetismo en los sistemas cuasicristalinos Al-Pd-Mn y Al-Cu-Fe

La literatura muestra que el sistema cuasicristalino Al-Pd-Mn presenta magnetismo intenso [Fukamichi 99, Sagdeo 11]. En general estos sistemas son considerados paramagnéticos (susceptibilidad positiva). Además, dichos sistemas presentan un mínimo en la conductividad eléctrica en temperaturas dentro del rango de 40 K a 180 K [Barzola 07, Escudero 99, Sagdeo 11] y algunas veces, adicionalmente, un máximo a bajas temperaturas dentro del rango de 2 K a 25 K [Barzola 07, Escudero 99, Sagdeo 11]. Por ejemplo, un mínimo se presenta a las temperaturas de 60 K, 143.9 K y 128 K para los cuasicristales icosaédricos monocristalinos $\text{Al}_{70.5}\text{Pd}_{21.2}\text{Mn}_{8.3}$ [Dolinšek 02] y $\text{Al}_{70.8}\text{Pd}_{20.9}\text{Mn}_{8.3}$ [Pope 99], y policristalino $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_{10}$ [Sagdeo 11]. A diferencia de los sistemas cuasicristalinos del tipo Al-Pd-Mn, los sistemas del tipo Al-Cu-Fe presentan magnetismo débil; por ejemplo, analizando la dependencia con la temperatura de la susceptibilidad magnética para el sistema Al-Cu-Fe (figura 1.b de la Ref. [Dolinšek 07], reproducida en la figura 4.6 del presente trabajo, para $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ y figura 9.1.a de la Ref. [Fukamichi 99] para $i\text{-Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$), se observa que el cuasicristal $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ hace una transición del estado paramagnético ($\chi > 0$) al estado diamagnético ($\chi < 0$) a la temperatura de 7 K [Dolinšek 07] mientras que el cuasicristal $i\text{-Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ muestra un comportamiento paramagnético ($\chi > 0$) en todo el rango de temperaturas (desde 0 K hasta 200 K), tendiendo a cero la susceptibilidad para temperaturas mayores a 100 K [Fukamichi 99]. Es por ello, que se dice que los sistemas cuasi-

cristalinos Al-Cu-Fe presentan magnetismo débil. Dichos sistemas también presentan un mínimo en la conductividad eléctrica en temperaturas dentro del rango de 10 K a 30 K. Por ejemplo, 21 K, 22.3 K y 12 K para los cuasicristales icosaédricos monocristalino $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ [Dolinšek 07] y, policristalinos $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ [Bilušić 00] y $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (sólido) [Quispe 11], respectivamente. Como los cuasicristales $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ y $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$, el sistema $\text{Al}_{70.8}\text{Pd}_{20.9}\text{Mn}_{8.3}$ también presenta un mínimo en la conductividad eléctrica que se considera es resultado del magnetismo débil (para los dos primeros) o intenso (para el último) que presentan dichos cuasicristales. Por consiguiente, estos cuasicristales son candidatos para aplicar el modelo propuesto en el capítulo anterior.

A continuación se presentan aplicaciones del modelo modificado propuesto en el capítulo anterior para los cuasicristales icosaédricos policristalinos $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ y $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$, y monocristalino $\text{Al}_{70.8}\text{Pd}_{20.9}\text{Mn}_{8.3}$ para el caso de los coeficientes de transporte electrónico, tales como la conductividad eléctrica y la termopotencia. Los valores experimentales fueron tomados de las Refs. [Bilušić 00], [Quispe 11] y [Pope 99], respectivamente.

5.2. Conductividad eléctrica y termopotencia

En primer lugar se menciona que las curvas para la dependencia con la temperatura de la conductividad eléctrica y la termopotencia tanto para los policuasicristales i- $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ y i- $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (fase sólida y nanoestructurada (luego de 5 h de aplicar molienda mecánica a

Tabla 5.1: Valores de los parámetros electrónicos para las conductividades espectrales $\hat{\sigma}_d(\varepsilon)$ (Ec. (4.1)) y $\hat{\sigma}_s(\varepsilon)$ (Ec. (4.2)) para los cuasicristales $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$, $\text{Al}_{70.8}\text{Pd}_{20.9}\text{Mn}_{8.3}$ y $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (tanto para la fase sólida (0 h) y como para la fase nanoestructurada (5 h)). Los valores $\delta_1 = -200$ meV, $\gamma_1 = 1350$ meV y $\delta_2 = 230$ meV (para la contribución diamagnética) son tomados como valores fijos del sistema cuasicristalino i-Al-Cu-Fe [Landauro 02].

| | Diamagnético | | | | Espines | | |
|--|-------------------------------|----------|------------|-----------------|----------------------------|-------|----------------|
| | B | α | γ_2 | ε_F | D | ν | ε' |
| | $(\Omega \text{ cm eV})^{-1}$ | | meV | meV | $(\Omega \text{ cm})^{-1}$ | meV | meV |
| $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ | 991.08 | 0.98 | 43 | 217 | 10 | 1 | 0.2 |
| $\text{Al}_{70.8}\text{Pd}_{20.9}\text{Mn}_{8.3}$ | 736.38 | 1.47 | 31 | 111 | 95 | 3 | 0 |
| $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (0 h) | - | 1.49 | 52.5 | 256 | 3200 | 1 | 0 |
| $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (5 h) | - | 0.91 | 100 | 155 | -20000 | 2 | 0 |

la muestra sólida)) como para el monocuasicristal $i\text{-Al}_{70.8}\text{Pd}_{20.9}\text{Mn}_{8.3}$ se representan por curvas en círculos rojos para los valores experimentales, curvas en líneas sólidas de color azul y negro para los resultados numéricos considerando sólo la contribución diamagnética (que toma en cuenta los efectos Hume-Rothery e hibridización de los orbitales sp de aluminio con los orbitales d del metal de transición activo-Fe y Mn en el presente trabajo-) y la contribución combinada diamagnética y de espines (que toma en cuenta los efectos magnéticos), respectivamente, y las curvas en líneas a rayas de color verde para los resultados analíticos. Los valores de los parámetros electrónicos para obtener los resultados numéricos y analíticos tanto para la contribución diamagnética como la de espines se muestran en la Tabla 5.1. Además las temperaturas de trabajo para dichos cuasicristales son desde 4 K hasta 325 K para el cuasicristal $i\text{-Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$, desde 5 K hasta 294 K para el cuasicristal $i\text{-Al}_{70.8}\text{Pd}_{20.9}\text{Mn}_{8.3}$ y desde 4.2 K hasta 300 K para el cuasicristal $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$, y los regímenes de bajas temperaturas para dichos cuasicristales son: temperaturas < 105 K, 180 K y, 50 K (fase sólida) y 90 K (fase nanoestructurada), respectivamente.

En la figura 5.1 se muestran los valores experimentales para la conductividad eléctrica y la termopotencia, se observa que estos presentan un **mínimo en la conductividad eléctrica** y un **cambio de pendiente casi imperceptible en la termopotencia** a las temperaturas de 22.3 K para el cuasicristal $i\text{-Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ y 143.9 K para el cuasicristal $i\text{-Al}_{70.8}\text{Pd}_{20.9}\text{Mn}_{8.3}$, respectivamente. Considerando sólo la contribución diamagnética se observa que los resultados numéricos para tales coeficientes de transporte están en buen acuerdo con los valores experimentales para casi todo el rango de temperaturas de trabajo, como se aprecia en las figuras 5.1.a.1, 5.1.a.3 y 5.1.b.3. Sin embargo, en el régimen de bajas temperaturas se aprecia una disconformidad con los valores experimentales como puede observarse en las figuras 5.1.a.2, 5.1.a.4, 5.1.b.1, 5.1.b.2 y 5.1.b.4. Esto se atribuye a que **la contribución diamagnética sólo considera efectos tales como los efectos Hume-Rothery e hibridización de los orbitales sp de Al con los orbitales d del metal de transición activo (Fe, Mn) y no efectos magnéticos**. Así, aplicando el modelo modificado, que considera tanto las contribuciones diamagnética como de espines; es decir, el **modelo modificado considera tanto los efectos Hume-Rothery e hibridización $sp-d$ como efectos magnéticos**, se logra salvar esas disconformidades presentes cuando sólo se considera la

Tabla 5.2: Temperaturas en la cual se presenta un mínimo en la conductividad eléctrica.

| | T_{\min}^{exp} | T_{\min}^{num} | T_{\min}^{analit} | T_{\min}^{analit} dado por la Ec. (4.20) |
|--|-------------------------|-------------------------|----------------------------|--|
| $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ | 22.3 K | 24.2 K | 24.2 K | 24.8 K |
| $\text{Al}_{70.8}\text{Pd}_{20.9}\text{Mn}_{8.3}$ | 143.9 K | 144.0 K | 143.6 K | 150.4 K |
| $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (0 h) | 12.0 K | 11.4 K | 11.6 K | 12.6 K |

contribución diamagnética. Esto se aprecia mejor observando las figuras 5.1.a.5, 5.1.a.7, 5.1.b.5 y 5.1.b.7 donde dichas figuras muestran el buen acuerdo que existe entre los resultados tanto numéricos como analíticos con los valores experimentales para todo el rango de temperaturas de trabajo, inclusive en el régimen de bajas temperaturas se observa el buen acuerdo entre dichos resultados con los experimentos, como se aprecia en las figuras 5.1.a.6, 5.1.a.8, 5.1.b.6, y 5.1.b.8. Más aún, **el modelo modificado es capaz de determinar analíticamente la temperatura en la cual se presenta un mínimo en la conductividad eléctrica**, siendo 24.8 K para el cuasicristal i-Al₆₂Cu_{25.5}Fe_{12.5} y 150.4 K para el cuasicristal i-Al_{70.8}Pd_{20.9}Mn_{8.3} que comparadas con los valores experimentales 22.3 K y 143.9 K, respectivamente, nos dan un error del 11.2 % y 4.5 % para el primer y el segundo cuasicristal. Estos valores analíticos de temperaturas mínimas se obtuvieron reemplazando los valores de los parámetros electrónicos, coleccionados en la Tabla 5.1, en la Ec. (4.20). Esta comparación se puede ver mejor en la Tabla 5.2. De dicha Tabla se observa el buen acuerdo que existe entre nuestros resultados analíticos y numéricos con los valores experimentales. Mostrando así, otra vez, la conformidad que existe entre los resultados obtenidos con los valores experimentales para la conductividad eléctrica y la termopotencia.

En la figura 5.2 se muestra la dependencia con la temperatura de la conductividad eléctrica normalizada ($\sigma(T) \times 10 / \sigma(300 \text{ K})$) para el policuasicristal i-Al₆₄Cu₂₃Fe₁₃, tanto para las fases sólida como para su contraparte nanoestructurada. Esta última fase la obtuvo Quispe y colaboradores [Quispe 11] después de moler la fase sólida (precursor) utilizando la técnica de molienda mecánica durante 5 h. De la figura 5.2.a.1 se observa el buen acuerdo que existe entre los valores experimentales para la fase sólida con los resultados numéricos obtenidos aplicando el modelo diamagnético, excepto para temperaturas superiores a 200 K, donde se aprecia una disconformidad entre ambos. Esto puede deberse quizás a que el potencial químico presenta generalmente una dependencia con la temperatura (mire Ec. (2.14)) que no ha sido tomada en cuenta en el presente ajuste. La importancia de dicha dependencia puede analizarse de medidas de termopotencia, ya que esta cantidad física es muy sensible a variaciones del potencial químico con la temperatura [Landauro 02]. Para las medidas consideradas en el presente trabajo no se cuenta con medidas de termopotencia y por ello no se puede saber con seguridad si el potencial químico presenta dependencias con la temperatura o no. Adicionalmente, en el régimen de bajas temperaturas, mire figura 5.2.a.2, también se aprecia una disconformidad entre los valores experimentales y los resultados numéricos. Más aún, los valores experimentales muestran un mínimo en la conductividad a la temperatura de 12 K mientras que los resultados numéricos no muestran tal mínimo. Así, cuando aplicamos el modelo modificado se logra salvar esas disconformidades en el régimen de bajas temperaturas, pero aún persisten disconformidades a temperaturas $> 220 \text{ K}$ (mire figura 5.2.a.3). Sin embargo, a pesar de ese buen acuerdo, los resultados tanto numéricos como analíticos sólo muestran la tendencia de los valores experimentales tal como se observa en la figura 5.2.a.4. Debe notarse que a pesar que los resultados obtenidos sólo muestran la tendencia de los valores experimentales, estos son capaces de determinar la temperatura en la cual ocurre un mínimo en la conductividad. Proporcionándonos, así, los valores de 11.4 K (numérico) y 12.6 K (analítico) que comparados con el valor experimental 12 K están en buen acuerdo. **Esto muestra, otra vez, la aplicabilidad del modelo modificado para estudiar las propiedades electrónicas de cuasicristales que presentan magnetismo.**

Finalmente, de la figura 5.2.b.1 se observa el buen acuerdo que existe entre los valores ex-

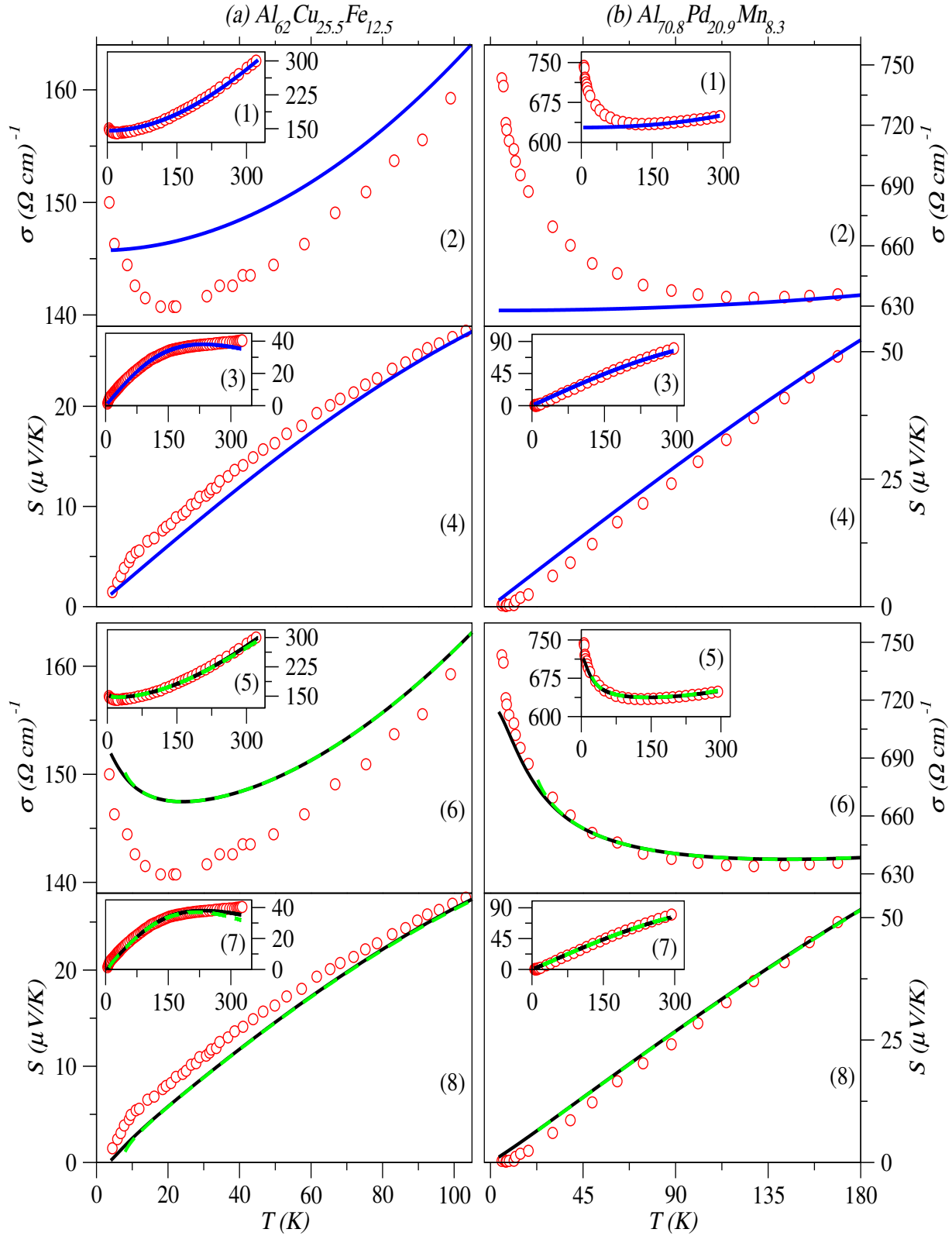


Figura 5.1: Comparación de las conductividades eléctricas y termopotencias para los cuasi-cristales $\text{i-Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ y $\text{i-Al}_{70.8}\text{Pd}_{20.9}\text{Mn}_{8.3}$. Mire texto para los detalles.

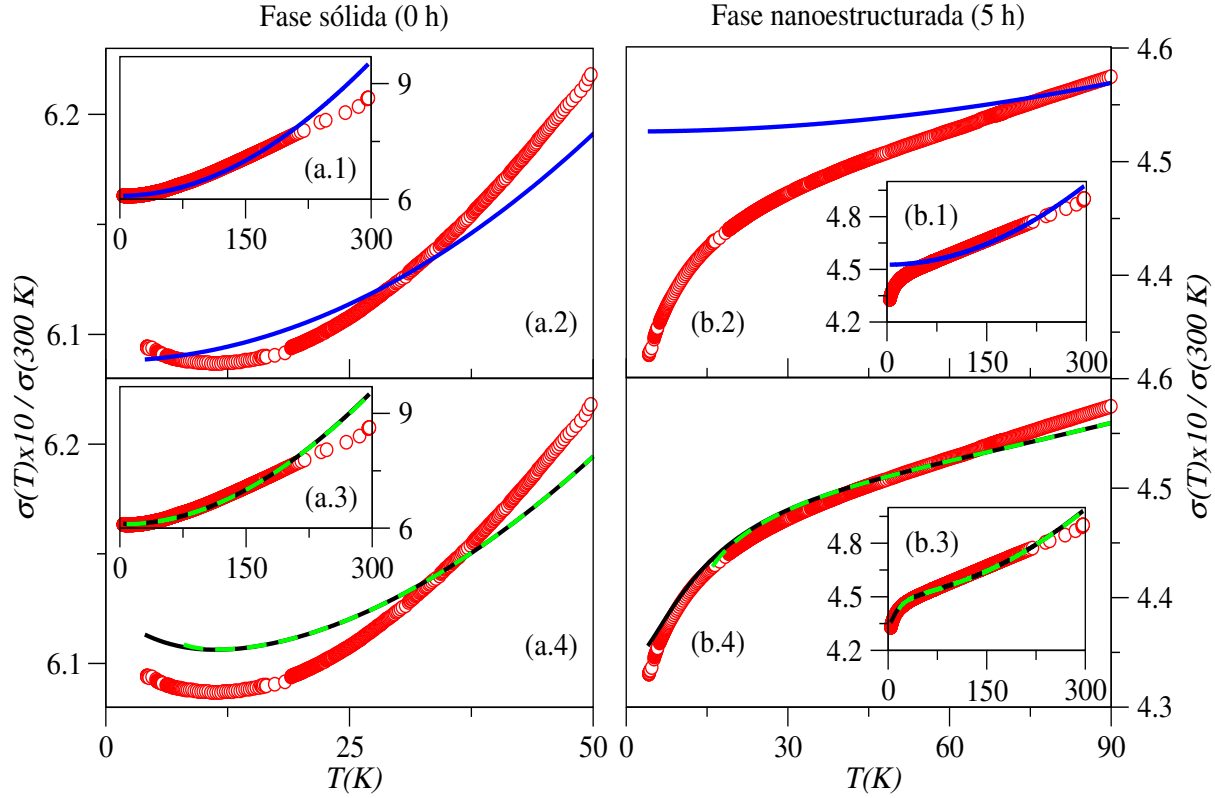


Figura 5.2: Dependencia de la temperatura de la conductividad eléctrica normalizada $\sigma(T) \times 10 / \sigma(300 K)$ para el policuasicristal $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ en las fases (a) sólida (0 h) y (b) nanoestructurada (5 h). Mire texto para los detalles.

perimentales para la fase nanoestructurada con los resultados numéricos obtenidos aplicando el modelo diamagnético para temperaturas superiores a 75 K. Sin embargo, en el régimen de bajas temperaturas se aprecia una disconformidad entre dichas cantidades (valores experimentales y resultados numéricos), tal como se observa en la figura 5.2.b.2. Estas disconformidades también se deben a efectos magnéticos que no son considerados en el modelo diamagnético, puesto que esta fase muestra propiedades magnéticas en todo el rango de temperaturas (desde 4.2 K hasta 300 K) como fue reportado por Pillaca [Pillaca 11]. Así, cuando aplicamos el modelo modificado se logra salvar estas disconformidades, mostrando así el buen acuerdo que existe entre los resultados numéricos y analíticos con los valores experimentales en todo el rango de temperaturas (mire figura 5.2.b.3), y especialmente en el régimen de bajas temperaturas (mire figura 5.2.b.4).

Para el caso del cuasicristal $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ nanoestructurado, el factor de escala, D , para la conductividad espectral $\hat{\sigma}_s(\varepsilon)$ se tomó con signo negativo (mire Tabla 5.1) mientras que para el caso de la fase sólida se tomó con signo positivo. Esto porque en el caso de la fase sólida se presenta un mínimo en la conductividad dando cuenta así de un aumento en la misma, y

por consiguiente de un aumento en la DOS¹ y a su vez de un aumento en la conductividad espectral (vía la relación de Einstein), cuando se disminuye la temperatura a partir de T_{\min}^{exp} ; mientras que en el caso de la fase nanoestructurada no se presenta un mínimo ni tampoco un máximo pero si una disminución de la conductividad cuando se disminuye la temperatura (mire figuras 5.2.b.1- 4), esto indica que la gaussiana, dado por $\hat{\sigma}_s(\varepsilon)$, que se adiciona a la conductividad espectral total debe ser invertida para así dar cuenta que la conductividad disminuye conforme se va disminuyendo la temperatura.

Otro punto muy importante que hay que notar es que la conductividad eléctrica para el caso del cuasicristal i-Al₆₄Cu₂₃Fe₁₃ tanto para la fase nanoestructurada como para la fase sólida muestran un comportamiento muy diferente a bajas temperaturas (como puede observarse en las figuras 5.2.a.4 y b.4). En el caso de los materiales cuasicristalinos, este comportamiento ha sido asociado a efectos magnéticos (tal como se mencionó líneas arriba y como también se propone en la Ref. [Dolinšek 07]), como un resultado de la competencia entre las interacciones Kondo y RKKY. Más aún, en el caso de los cuasicristales nanoestructurados el comportamiento experimental de su conductividad podría asociarse también a la disminución del orden aperiódico de largo alcance, debido a la reducción del tamaño de grano, junto con el incremento de la región intersticial y con ello del comportamiento magnético.

En resumen, **el modelo modificado describe satisfactoriamente la dependencia con la temperatura de los coeficientes de transporte electrónico para los policuasicristales icosadricos Al₆₂Cu_{25.5}Fe_{12.5} y Al₆₄Cu₂₃Fe₁₃, y para el monocuasicristal i-Al_{70.8}Pd_{20.9}Mn_{8.3} en todo el rango de temperaturas, especialmente en el régimen de bajas temperaturas. Más aún, el modelo determina la temperatura en la cual se presenta un mínimo en la conductividad eléctrica. Mostrando así, otra vez, la aplicabilidad del modelo modificado a cuasicristales que presentan magnetismo ya sea intenso o débil.**

5.3. Importancia de la función $\lambda(T)$

Vale la pena mencionar que la ecuación (4.21) nos permite cuantificar el efecto magnético sobre la conductividad eléctrica y termopotencia de los cuasicristales. En las figuras 5.3.a.1 y 5.3.b.1 se muestra la dependencia con la temperatura del parámetro λ . Podemos notar que λ es aproximadamente 3 veces mayor para el cuasicristal i-Al_{70.8}Pd_{20.9}Mn_{8.3} con respecto al cuasicristal i-Al₆₂Cu_{25.5}Fe_{12.5}. Esto da cuenta fenomenológicamente que los efectos magnéticos en el primer cuasicristal son mayores que en el segundo cuasicristal. Más aún, la influencia de λ es relevante sólo a bajas temperaturas (mire figuras 5.3.a.2 y 5.3.b.2), como es esperado dado que los efectos magnéticos desaparecen cuando se incrementa la temperatura.

Adicionalmente, en las figuras 5.3.c.1 y 5.3.d.1 también se muestra la dependencia con la temperatura de λ para el caso de los cuasicristales Al₆₄Cu₂₃Fe₁₃ sólido y nanoestructurado, respectivamente. También se observa que λ es importante sólo a bajas temperaturas (mire figuras 5.3.c.2 y 5.3.d.2), puesto que los efectos magnéticos desaparecen al incrementar la temperatura. Estos efectos magnéticos son un resultado de la competencia entre los efectos Kondo y RKKY.

¹ Alrededor de la energía de Fermi ε_F .

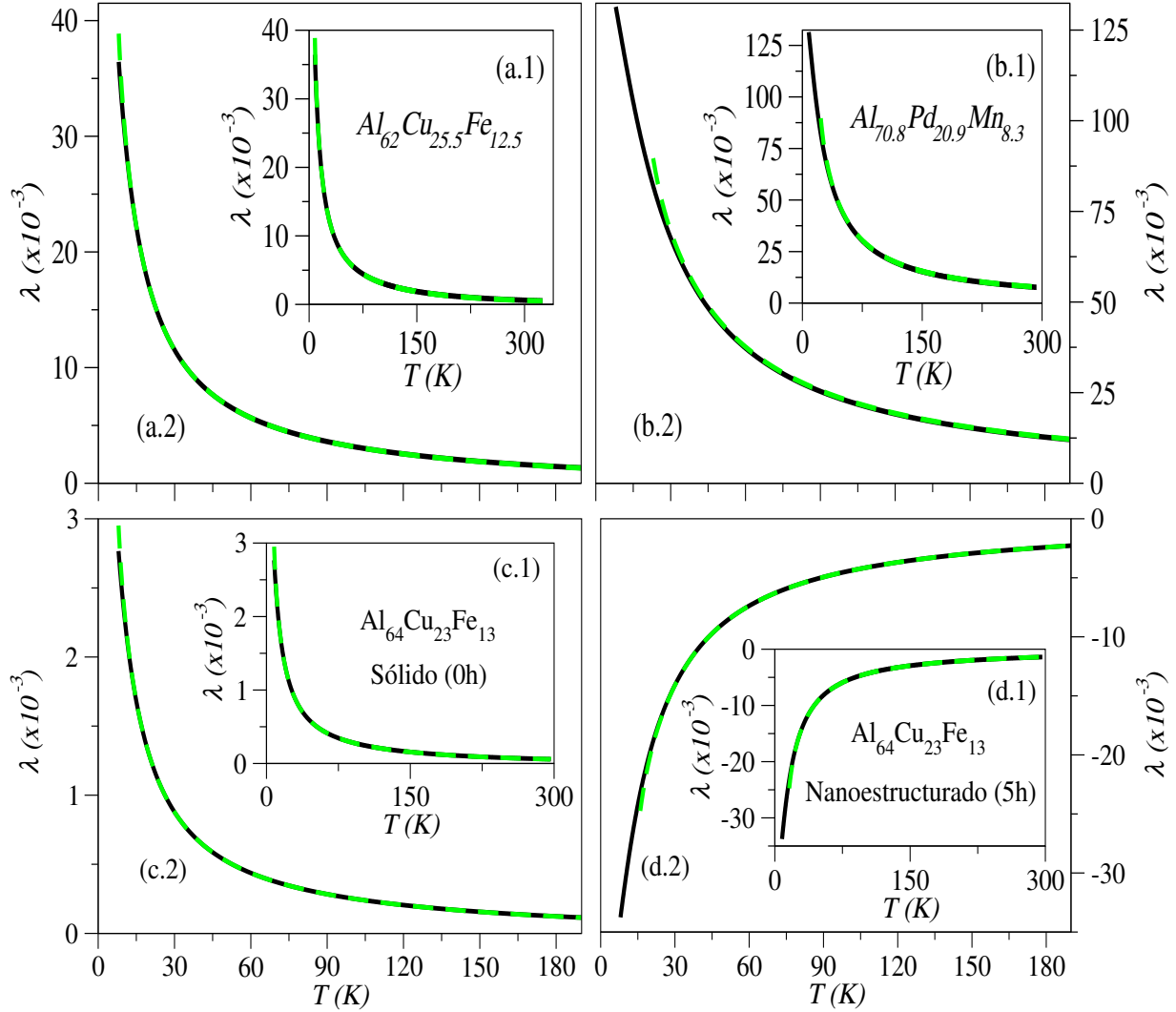


Figura 5.3: Comparación de las funciones $\lambda(T)$ para los cuasicristales (a) $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$, (b) $\text{Al}_{70.8}\text{Pd}_{20.9}\text{Mn}_{8.3}$, y $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (c) sólido y (d) nanoestructurado. Las curvas en líneas sólidas de color negro representan los resultados obtenidos numéricamente (integración numérica de la Ec. (4.22)) mientras que las curvas en líneas a rayas de color verde representan los resultados obtenidos analíticamente mediante la Ec. (4.23).

Entonces, el signo diferente en λ para los cuasicristales $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ sólido y nanoestructurado indica que en el primero prima el efecto Kondo mientras que en el segundo el efecto RKKY. Comparando los valores absolutos de λ vemos que la muestra nanoestructurada presenta valores que son aproximadamente 10 veces más grandes que para la muestra sólida, lo cual es esperado porque en la Ref. [Quispe 11] se muestra que al nanoestructurar el cuasicristal aparecen sitios magnéticos en las zonas intersticiales de los granos aumentado el efecto magnético en el transporte electrónico.

5.3.1. Forma alternativa para el parámetro λ

De la Ec. (4.23) se tiene que la función $\lambda(T)$ está dada por

$$\lambda^{\text{analit}}(T) = \frac{\sigma_0}{\sigma_{0s}} \left\{ \frac{\frac{\nu}{k_B T} - \zeta_1 \left(\frac{\nu}{k_B T} \right)^3 + \zeta_2 \left(\frac{\nu}{k_B T} \right)^5}{1 + \xi_2 b T^2 + \xi_4 b^2 T^4 + (g_1 \xi_4 - g_2 \xi_3) b^3 T^6} \right\}.$$

Si sólo consideramos un término en la contribución de espines (numerador) y dos términos en la contribución diamagnética (denominador), entonces la relación para $\lambda(T)$ se puede simplificar aproximadamente a

$$\lambda^{\text{analit}}(T) = \left(\frac{\sigma_{0s} \nu}{\sigma_0 k_B} \right) \frac{1}{T(1 + \xi_2 b T^2)} \quad (5.1)$$

Por otro lado, de la Ec. (C.2) se tiene que T_{\min}^{analit} está dado por

$$T_{\min}^{\text{analit}} = \left\{ \frac{\sigma_{0s} \nu}{2 \sigma_0 \xi_2 b k_B} \right\}^{1/3},$$

Así, al despejar $\sigma_{0s} \nu / \sigma_0 k_B$ de tal ecuación, se obtiene

$$\frac{\sigma_{0s} \nu}{\sigma_0 k_B} = 2 \xi_2 b (T_{\min}^{\text{analit}})^3. \quad (5.2)$$

Por consiguiente la Ec. (5.1) se convierte en

$$\lambda^{\text{analit}}(T) = (T_{\min}^{\text{analit}})^3 \left\{ \frac{2 \xi_2 b}{T(1 + \xi_2 b T^2)} \right\}, \quad (5.3)$$

con $b = \pi^2 k_B^2 / 3$. Además, como $T_{\min}^{\text{analit}} \approx T_{\min}^{\text{exp}}$ podemos escribir

$$\lambda(T) \approx (T_{\min}^{\text{exp}})^3 \left\{ \frac{2 \xi_2 b}{T(1 + \xi_2 b T^2)} \right\}. \quad (5.4)$$

Se puede notar de la Ec. (5.4) que la función λ sólo depende de T_{\min}^{exp} y del coeficiente electrónico ξ_2 , puesto que $b = \pi^2 k_B^2 / 3$ es una cantidad conocida. Entonces, *si nosotros queremos ajustar cualquier curva experimental de conductividad versus temperatura que presente un mínimo a la temperatura T_{\min}^{exp} , lo primero que se debe hacer es ajustar tal curva experimental con la expresión analítica para $\sigma_d(T)$ para así poder hallar el valor del coeficiente electrónico ξ_2 y por consiguiente el ajuste final se obtendrá cuando se ajuste dicha curva experimental con la expresión dado por la Ec. (4.21a), con la expresión analítica para $\lambda(T)$ dado por la Ec. (5.4).*

Por otro lado, en la segunda columna de la Tabla 5.3 se muestran los valores del coeficiente electrónico ξ_2 para cuatro tipos de cuasicristales, tales como: $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (monocristalino), $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$, $\text{Al}_{70.8}\text{Pd}_{20.9}\text{Mn}_{8.3}$ y $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (sólido policristalino). De dicha columna podemos ver que estos valores no están relacionados unos con los otros, sin embargo, cuando

Tabla 5.3: Valores de los coeficientes electrónicos ξ_2 para cuatro tipos de cuasicristales: $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (monocristalino, (Mc)), $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$, $\text{Al}_{70.8}\text{Pd}_{20.9}\text{Mn}_{8.3}$ y $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (sólido policristalino (Pc)). El valor del parámetro $b = \pi^2 k_B^2 / 3$ es igual a $2.45 \times 10^{-8} \text{ (eV/K)}^2$.

| Cuasicristal | ξ_2 (eV) ⁻² | $\xi_2 b$ (10 ⁻⁵ K ⁻²) | ξ' (10 ⁻⁵ K ⁻²) | T_{\min}^{exp} (K) | Referencia |
|---|-------------------------------|--|---|--------------------------------|---------------|
| $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (Mc) | 564.8115 | 1.3839 | 0.95 | 21.0 | [Dolinšek 07] |
| $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ | 474.6363 | 1.1629 | 1.38 | 22.3 | [Bilušić 00] |
| $\text{Al}_{70.8}\text{Pd}_{20.9}\text{Mn}_{8.3}$ | 14.1018 | 0.0346 | 0.035 | 143.9 | [Pope 99] |
| $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (Pc) | 277.1567 | 0.6791 | 0.69 | 12.0 | [Quispe 11] |

multiplicamos el coeficiente electrónico ξ_2 con el parámetro b ($= \pi^2 k_B^2 / 3 = 2.45 \times 10^{-8} \text{ (eV/K)}^2$) podemos ver de la tercera columna de la Tabla 5.3 que estos productos ($\xi_2 b$) aparentemente están relacionados. Así, promediando dichos productos se obtiene un valor promedio ξ igual a $0.71 \times 10^{-5} \text{ K}^{-2}$. Por consiguiente, utilizando este valor promedio, la Ec. (5.4) se convierte en

$$\lambda(T) \approx (T_{\min}^{\text{exp}})^3 \left\{ \frac{1.42 \times 10^{-5}}{T(1 + 0.71 \times 10^{-5} T^2)} \right\}. \quad (5.5)$$

En las gráficas internas de la figura 5.4 se muestra una comparación gráfica de las expresiones analíticas para la función $\lambda(T)$ obtenidas mediante las Ecs. (4.23) y (5.5) que son representadas por las curvas de colores verde y morado, respectivamente. De dichas gráficas se observa que a pesar del buen acuerdo que existe entre los resultados obtenidos mediante las Ecs. (4.23) y (5.5) para los cuasicristales mono- y policristalino $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (mire gráficas 5.4.a.1 y 5.4.d.1), no se aprecia tal acuerdo para los otros dos cuasicristales $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ y $\text{Al}_{70.8}\text{Pd}_{20.9}\text{Mn}_{8.3}$ (mire gráficas 5.4.b.1 y 5.4.c.1). Por ello, si consideramos el valor promedio, ξ , entre los límites del mínimo y máximo valor para el producto $\xi_2 b$ (mire tercera columna de la Tabla 5.3), el cual es representado por el parámetro ξ' , se obtiene la relación más general (en comparación con la expresión dada por la Ec. (5.5)),

$$\lambda(T) = (T_{\min}^{\text{exp}})^3 \left\{ \frac{2 \xi'}{T(1 + \xi' T^2)} \right\}, \quad (5.6)$$

donde tenemos que

$$\xi' = (0.71 \pm 0.67) \times 10^{-5} \text{ K}^{-2}. \quad (5.7)$$

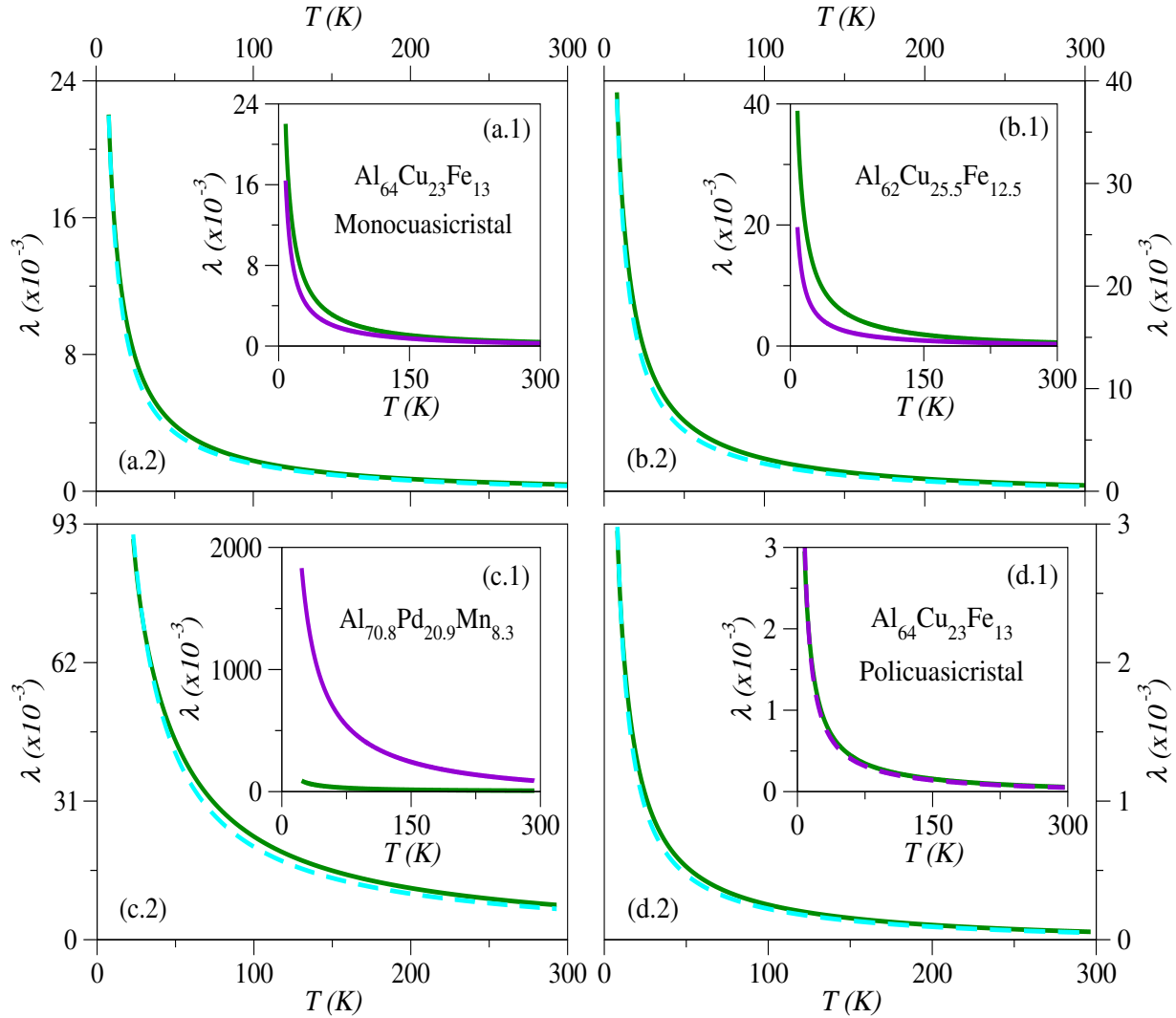


Figura 5.4: Comparación de las expresiones analíticas para la función $\lambda(T)$ para los cuasicristales (a) $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (monocristalino), (b) $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$, (c) $\text{Al}_{70.8}\text{Pd}_{20.9}\text{Mn}_{8.3}$ y (d) $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (sólido policristalino). Las curvas en líneas de colores verde y morado representan los resultados obtenidos mediante las Ecs. (4.23) y (5.5), respectivamente, mientras que las curvas en líneas de color celeste representan los resultados obtenidos mediante la Ec. (5.6) con los valores de ξ' y T_{\min}^{exp} dados por la cuarta y quinta columna de la Tabla 5.3, respectivamente.

Así, haciendo una comparación gráfica de las expresiones analíticas para la función $\lambda(T)$ obtenidas mediante las Ecs. (4.23) y (5.6), las cuales son representadas por las curvas de colores verde y celeste, respectivamente, en las figuras 5.4.a.2-5.4.d.2, se observa el buen acuerdo para los cuatro tipos de cuasicristales estudiados (mire Tabla 5.3 para los valores de ξ' empleados). *Esto nos lleva a pensar que la expresión analítica para la función $\lambda(T)$ dada por la Ec. (4.23) puede reemplazarse por la expresión analítica dada por la Ec. (5.6), donde sólo se necesitaría conocer*

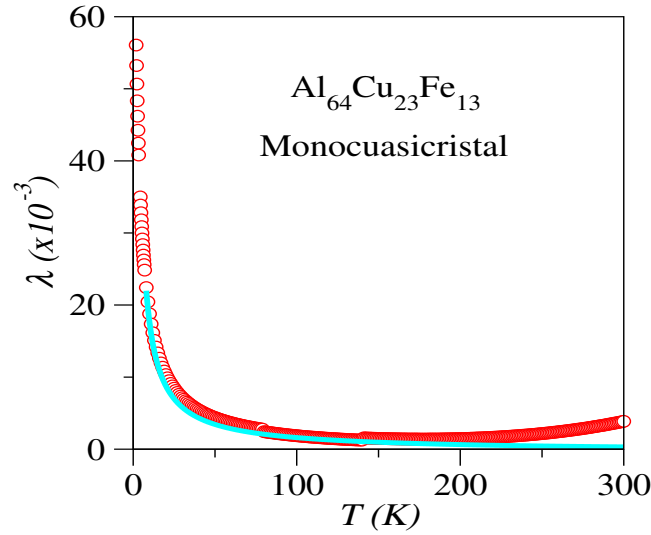


Figura 5.5: Representación gráfica de la expresión analítica para la función $\lambda(T)$. La curva en línea de color celeste representan los resultados obtenidos mediante la Ec. (5.6) con los valores de ξ' y T_{\min}^{exp} iguales a $0.95 \times 10^{-5} \text{ K}^{-2}$ y 21 K, respectivamente, mientras que la curva en círculos rojos representa los resultados obtenidos mediante la Ec. (5.10) con el valor de $\Theta = 1.6 \times 10^{-3} \text{ emu/mol}$. $\chi(T)$ son los resultados experimentales de la susceptibilidad magnética para el cuasicristal monocristalino i- $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ tomados de la Ref. [Dolinšek 07].

el valor exacto del parámetro ξ' pero que se propone estará en el rango indicado en la Ec. (5.7).

Alternativamente, la función $\lambda(T)$ puede expresarse en función de la susceptibilidad magnética $\chi(T)$; es decir,

$$\lambda(T) = A [\chi(T) + \Theta], \quad (5.8)$$

donde A con unidades inversa y Θ con unidades de la susceptibilidad magnética son parámetros de ajuste. Considerando los resultados experimentales de la susceptibilidad magnética para el cuasicristal monocristalino i- $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (tomados de la Ref. [Dolinšek 07]) se ajusta los resultados de la función $\lambda(T)$ dada por la Ec. (5.6) (con los valores de $\xi' = 0.95 \times 10^{-5} \text{ K}^{-2}$ y $T_{\min}^{\text{exp}} = 21 \text{ K}$), con los resultados obtenidos del segundo miembro de la Ec. (5.8). Los resultados de este ajuste se muestran en la figura 5.5 y los valores de los parámetros son: $A = 21 (\text{emu/mol})^{-1}$ y $\Theta = 1.6 \times 10^{-3} \text{ emu/mol}$. De dicha figura se observa el buen acuerdo que existe entre los resultados dados por los segundos miembros de las Ecs. (5.6) y (5.8). Más aún, el parámetro A está relacionado con el valor de la T_{\min}^{exp} , a través de la siguiente expresión

$$A = z T_{\min}^{\text{exp}}, \quad (5.9)$$

donde z es la constante de proporcionalidad entre A y T_{\min}^{exp} con unidades de $(\text{emu-K/mol})^{-1}$. Así,

la Ec. (5.8) puede reescribirse como

$$\lambda(T) = z T_{\min}^{\exp} [\chi(T) + \Theta]. \quad (5.10)$$

Para el caso del cuasicristal monocristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ los valores de los parámetros son $z = 1 \text{ (emu-K/mol)}^{-1}$ y $\Theta = 1.6 \times 10^{-3} \text{ emu/mol}$. Vale la pena mencionar que la aplicación de la Ec.(5.10) permite identificar que los cambios en la conductividad eléctrica y la termopotencia, dados por λ , están relacionados con los efectos magnéticos, los cuales se evidencian a través de la susceptibilidad magnética, en clara coherencia con las discusiones previas.

En resumen, la función $\lambda(T)$ puede obtenerse vía dos caminos: uno es a través de la Ec. (5.6) donde sólo es necesario conocer el valor exacto del parámetro ξ' (el cual puede ser estimado dentro del rango dado por la Ec. (5.7)). El segundo camino es a través de la Ec. (5.10) donde se tendría que conocer los valores experimentales de la susceptibilidad magnética para el cuasicristal bajo estudio y los valores de los parámetros z y Θ .

Capítulo 6

Conclusiones y perspectivas

Conclusiones

En el presente trabajo de tesis se analizó la influencia de los espines sobre los coeficientes de transporte electrónico, tales como la conductividad eléctrica, termopotencia y contribución electrónica a la conductividad térmica, de cuasicristales icosaédricos. Particularmente se han estudiado los cuasicristales monocristalinos $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ y $i\text{-Al}_{70.8}\text{Pd}_{20.9}\text{Mn}_{8.3}$ y policristalinos $i\text{-Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ y $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$. Basándonos en la regla inversa de Matthiessen, Ec. (2.16), se propone un modelo para $\hat{\sigma}_s(\varepsilon)$, Ec. (4.2). Así, el modelo propuesto para la conductividad espectral explica consistentemente el comportamiento de los coeficientes de transporte en todo el rango de temperaturas, especialmente en el régimen de bajas temperaturas (menores que 150 K). Más aún, para el caso de la conductividad eléctrica el modelo determina la temperatura, T_{\min}^{analit} , a la cual se presenta un mínimo en la misma (mire la Ec. (4.20)). Por ejemplo, en el caso del cuasicristal monocristalino $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ la temperatura analítica es $T_{\min}^{\text{analit}} = 19.4$ K, que se encuentra en buen acuerdo con el valor experimental de $T_{\min}^{\text{exp}} = 21$ K (mire Tabla 4.4). En el caso de los cuasicristales $\text{Al}_{70.8}\text{Pd}_{20.9}\text{Mn}_{8.3}$ (monocristalino), $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ (policristalino) y $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (policristalino) dichas temperaturas analíticas son 150.4 K, 24.8 K y 12.6 K que comparadas con los valores experimentales de 143.9 K, 22.3 K y 12 K se encuentran en buen acuerdo (mire Tabla 5.2). Relacionando estos resultados con medidas de susceptibilidad magnética se asocia el modelo de la conductividad espectral a bajas temperaturas con efectos magnéticos, dando así cuenta (fenomenológicamente) de la influencia de los espines en los coeficientes de transporte. Más aún, el parámetro λ nos permite cuantificar el efecto magnético sobre los coeficientes de transporte electrónico de los cuasicristales. Por ejemplo, se puede notar que λ es aproximadamente tres veces mayor para el cuasicristal $\text{Al}_{70.8}\text{Pd}_{20.9}\text{Mn}_{8.3}$ con respecto al cuasicristal $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ (mire figuras 5.3.a.1 y figura 5.3.b.1), esto nos muestra que los efectos magnéticos en el primer cuasicristal son mayores que en el segundo cuasicristal. Algo similar sucede, por ejemplo, en los cuasicristales policristalinos $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ sólido y su contraparte nanoestructurada. Mirando los valores absolutos del parámetro λ vemos que la muestra nanoestructurada tiene valores de λ diez veces más grandes que para la muestra sólida, lo cual es esperado porque al nanoestructurar el material aparecen sitios magnéticos en las zonas intersticiales de los granos aumentando el

efecto magnético en el transporte electrónico. Además, se propone una forma más simple y reducida para el parámetro λ a través de las Ecs. (5.6) y (5.10). En el primer caso sólo es necesario conocer el valor exacto del parámetro ξ' (el cual se propone en el rango dado por la Ec. (5.7)) mientras que en el otro caso se tendría que conocer los valores experimentales de la susceptibilidad magnética para el cuasicristal bajo estudio y los valores de los parámetros z y Θ (mire Ec. (5.10)). Aquí vale la pena mencionar que la aplicación de la Ec.(5.10) permite identificar que los cambios en la conductividad eléctrica y la termopotencia, dados por λ , están relacionados con los efectos magnéticos, los cuales se evidencian a través de la susceptibilidad magnética.

Las expresiones analíticas obtenidas para los coeficientes de transporte tienen una ventana de fiabilidad de 120 K en el cuasicristal monocristalino $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (mire figuras 4.11 - 4.14). Esto se debe a que en este cuasicristal el potencial químico μ (Ec. (2.14)) tiene una dependencia apreciable de la temperatura. Mientras que para obtener dichas expresiones analíticas se consideró que $\mu \simeq \varepsilon_F$, pues las aproximaciones que se utilizaron no nos permiten poner dependencia de μ con la temperatura. Si en otros materiales cuasicristalinos no hubiese dependencia del potencial químico con la temperatura se esperaría que la ventana de fiabilidad para tales expresiones analíticas fuera mayor. Ello sucede, por ejemplo, en los cuasicristales $i\text{-Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ y $i\text{-Al}_{70.8}\text{Pd}_{20.9}\text{Mn}_{8.3}$ donde la ventana de fiabilidad para tales expresiones analíticas es de 250 K (mire figuras 5.1.a.5-8) y 300 K (mire figuras 5.1.b.5-8), respectivamente.

Finalmente, para el caso particular de la conductividad eléctrica ya existía un modelo para la misma propuesto por Dolinšek y colaboradores [Dolinšek 02], que explica *cualitativamente* el mínimo en la conductividad eléctrica. Sin embargo, en el modelo propuesto por Dolinšek y colaboradores no se consideran los efectos Hume-Rothery e hibridización de los orbitales sp de aluminio y d del metal de transición activo (Fe, Mn, entre otros), que contrariamente al modelo propuesto en el presente trabajo sí se toman en cuenta, además de darle uso a la regla inversa de Matthiessen, la cual nos dice que la conductividad eléctrica total es la suma de la contribuciones diamagnética (tomando en cuenta los efectos Hume-Rothery e hibridización $sp-d$) y de espines. Más aún, Benza y Montaldi [Benza 94] propusieron un modelo analítico *semicuantitativo* para explicar el mínimo (máximo) en la conductividad (resistividad) eléctrica. **El modelo que ellos propusieron para la resistividad tiene un comportamiento de ley de potencia a bajas temperaturas con un exponente dependiente de la estructura fina en la densidad de estados electrónicos alrededor de la energía de Fermi.** Así, a pesar que Benza y Montaldi tomaron en cuenta los efectos Hume-Rothery y de espines, no tomaron en cuenta el efecto de hibridización de los orbitales sp de aluminio y d del metal de transición activo (lo cual es relevante en cuasicristales que contienen metales de transición), además no le dieron uso a la regla inversa de Matthiessen. Además, el modelo de Benza y Montaldi no es capaz de determinar una expresión analítica para la temperatura en la cual ocurre un mínimo en la conductividad eléctrica, lo cual si se puede hacer con el modelo propuesto (mire la Ec. (4.20)).

En resumen, en el presente trabajo se han obtenido expresiones que permiten determinar los coeficientes de transporte considerando todos los efectos que se saben son importantes en el transporte electrónico de estos materiales. Más aún, en el esquema de cálculo actual se puede cuantificar la importancia de cada efecto para cada caso en particular. Lo cual no es posible en

los esquemas propuestos anteriormente.

Perspectivas

A continuación se comenta algunas cuestiones que permanecen abiertas y que pueden ser materia de discusión para un trabajo posterior.

La importancia del estudio de nuevos materiales para emplearlos en diversas aplicaciones tecnológicas es un tema de relevancia actual. En los últimos años los materiales nanoestructurados vienen siendo extensivamente estudiados debido a que ellos dan la posibilidad de mejorar las propiedades físicas de sus contrapartes sólidas. Así, Quispe y colaboradores [Quispe 11] mostraron que la conductividad eléctrica del cuasicristal nanoestructurado $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (poli-cristalino) es mayor con respecto a su contraparte sólida. Más aún, las medidas de resonancia ferromagnética, que hicieron Quispe y colaboradores, muestran que los efectos magnéticos (Kondo y RKKY) aumentan cuando se nanoestructura la muestra sólida. La muestra cuasicristalina nanoestructurada que estudiaron Quispe y colaboradores tenía sólo un tamaño de grano promedio del orden de 10 nm. Así, para un trabajo posterior se espera obtener muestras cuasicristalinas nanoestructuradas a distintos tamaños de granos. Con ello se podría estudiar, con el esquema propuesto en el presente trabajo, la dependencia de los coeficientes de transporte (tales como la conductividad eléctrica, termopotencia, entre otros) con el tamaño de grano y, además, se podría investigar la influencia magnética en los coeficientes de transporte electrónico de los cuasicristales nanoestructurados.

Por otro lado, la relación del parámetro λ (que da cuenta de los efectos magnéticos en el transporte electrónico) y la susceptibilidad magnética, dado por la Ec. (5.10) puede ser estudiada más profundamente. Para ello se requerirían medidas de conductividad eléctrica y susceptibilidad magnética para distintos tipos de cuasicristales. Así, se podría refinar la propuesta dada por la Ec. (5.10).

Apéndice A

Sólo algunas simetrías de rotación son permitidas

Cualquier cristal que tenga simultáneamente simetría traslacional y rotacional sólo permite algunas simetrías de rotación. A continuación se describe brevemente que simetrías de rotación son permitidas.

Para hacer esta descripción nos basamos en la construcción geométrica mostrada en la figura A.1. En esta figura \vec{R} es un vector trazado a un punto de red (un punto definido por $m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3$, tal que \vec{a}_i son los vectores básicos) y \vec{R}_1 es otro vector trazado a otro punto

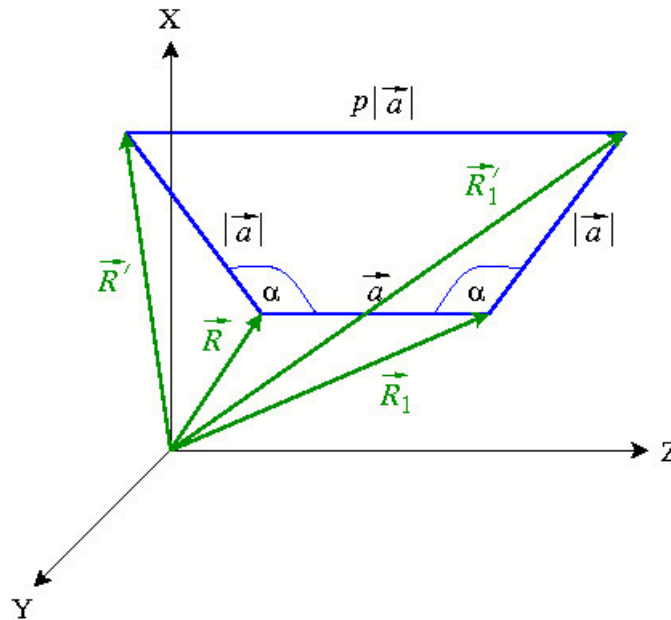


Figura A.1: La imposibilidad de la simetría de rotación de orden 5. Todos los vectores están en el plano X-Z.

de red. \vec{R}_1 es elegido tal que se cumpla que la mínima distancia entre dos puntos de red sea: $|\vec{a}| = |\vec{R} - \vec{R}_1|$. El sistema de coordenadas es elegido tal que el eje Z sea paralelo al vector \vec{a} . Asumimos que una línea paralela al eje Y y pasando a través del punto de red definido por \vec{R} es un eje de simetría de orden n . Puesto que todos los puntos de red son equivalentes, debe existir un eje similar que pasa a través de \vec{R}_1 . Si $\alpha = 2\pi/n$, entonces una rotación antihoraria de \vec{a} a través de \vec{R} por un ángulo α produce un nuevo vector de red \vec{R}' . Similarmente una rotación horaria de $-\vec{a}$ por el mismo ángulo a través de \vec{R}_1 produce otro nuevo vector de red \vec{R}'_1 . De la figura A.1, $\vec{R}'_1 - \vec{R}'$ es paralela al eje Z y $\vec{R}'_1 - \vec{R}' = p\vec{a}$, donde p es un número entero. Además de dicha figura observamos que $|p\vec{a}| = |\vec{a}| + 2|\vec{a}||\sin(\alpha - \pi/2)| = |\vec{a}|(1 + 2|\cos \alpha|)$, pues no se ha puesto ninguna restricción al ángulo α hasta el momento (este ángulo puede ser mayor o menor que $\pi/2$). Por lo tanto, $|\cos \alpha| = (|p| - 1)/2 \leq 1$, puesto que no se ha puesto restricción al número p (este valor puede ser también igual a cero), por consiguiente esta relación se escribe generalmente como: $|\cos \alpha| = (|p| - 1)/2 \leq 1$. Esta relación puede ser satisfecha sólo para $p = 3, 2, 1, 0, -1$ produciendo así restricciones a los valores de α . Los valores que puede tomar α son

$$\alpha = \pm \left(\frac{2\pi}{1}, \frac{2\pi}{2}, \frac{2\pi}{3}, \frac{2\pi}{4}, \frac{2\pi}{6} \right). \quad (\text{A.1})$$

La Ec. (A.1) nos dice que si un cristal tiene simultáneamente simetría traslacional y rotacional entonces sólo las simetrías de rotación de orden 1, 2, 3, 4 y 6 son permitidas. En otras palabras, cualquier cristal que posea simultáneamente simetría traslacional y rotacional no debe tener simetrías de rotación de orden n con $n = 5$ ó $n \geq 7$.

Apéndice B

Expresiones analíticas para los coeficientes cinéticos

B.1. Para la contribución diamagnética \mathcal{L}_{ij}^d

A continuación se reproduce el procedimiento seguido por Landauro, Maciá y Solbrig [Landauro 03] para obtener expresiones analíticas para la contribución diamagnética al coeficiente cinético, \mathcal{L}_{ij}^d . De la Ec. (4.4) se tiene que dicha contribución está dado por

$$\mathcal{L}_{ij}^d = (-1)^{i+j} \int d\varepsilon \hat{\sigma}_d(\varepsilon) (\varepsilon - \mu)^{i+j-2} \left\{ -\frac{\partial f(\varepsilon, \mu, T)}{\partial \varepsilon} \right\}, \quad (4.4)$$

donde la conductividad espectral $\hat{\sigma}_d(\varepsilon)$ está dado por

$$\hat{\sigma}_d(\varepsilon) = B \left\{ \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_1}{(\varepsilon - \delta_1)^2 + \gamma_1^2} + \alpha \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_2}{(\varepsilon - \delta_2)^2 + \gamma_2^2} \right\}^{-1}. \quad (4.1)$$

Se muestra el procedimiento que se siguió para obtener expresiones analíticas para \mathcal{L}_{ij}^d . Se introduce la variable $x = \beta(\varepsilon - \mu)$ con $\beta = (k_B T)^{-1}$. Así, la conductividad espectral $\hat{\sigma}_d(\varepsilon)$ es equivalente a $\hat{\sigma}_d(x)$ y los \mathcal{L}_{ij}^d , Ec. (4.4), se expresan como

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{11}^d &= \mathcal{J}_0/4 \\ \mathcal{L}_{12}^d &= -\mathcal{J}_1/4\beta \\ \mathcal{L}_{22}^d &= \mathcal{J}_2/4\beta^2 \end{aligned} \quad (B.1)$$

donde

$$\mathcal{J}_m(\beta) = \int x^m \hat{\sigma}_d(x) \operatorname{sech}^2(x/2) dx \quad (B.2)$$

son llamados los coeficientes cinéticos reducidos. Por otra parte, la conductividad espectral $\hat{\sigma}_d(x) \equiv \hat{\sigma}_d(\varepsilon)$, Ec. (4.1), puede expresarse como

$$\begin{aligned}\hat{\sigma}_d(x) &= c_0 P_4(x) / P_2(x) \\ &= c_0 \left\{ a_2 \beta^{-2} x^2 + a_1 \beta^{-1} x + a_0 + \frac{Q_1(x)}{P_2(x)} \right\},\end{aligned}\tag{B.3}$$

donde $c_0 = \pi B(\gamma_1 + \alpha\gamma_2)^{-1}$,

$$\begin{aligned}P_4(x) &= \beta^{-4} x^4 - 2\beta^{-3} n_3 x^3 + \beta^{-2} n_2 x^2 - 2\beta^{-1} n_1 x + n_0, \\ P_2(x) &= \beta^{-2} x^2 - 2\beta^{-1} q_1 x + q_0, \\ Q_1(x) &= \beta^{-1} a_3 x + a_4,\end{aligned}\tag{B.4}$$

y los coeficientes

$$\begin{aligned}n_3 &= \tilde{\delta}_1 + \tilde{\delta}_2, \quad n_2 = \epsilon_1^2 + \epsilon_2^2 + 4\tilde{\delta}_1 \tilde{\delta}_2, \quad n_1 = \tilde{\delta}_2 \epsilon_1^2 + \tilde{\delta}_1 \epsilon_2^2, \quad n_0 = \epsilon_1^2 \epsilon_2^2, \\ q_1 &= (\gamma_1 \tilde{\delta}_2 + \alpha\gamma_2 \tilde{\delta}_1) (\gamma_1 + \alpha\gamma_2)^{-1}, \quad q_0 = \epsilon_1^2 \epsilon_2^2 (\gamma_1 + \alpha\gamma_2)^{-1}, \\ \epsilon_i^2 &= \gamma_i^2 + \tilde{\delta}_i^2, \quad \epsilon = \gamma_1 \epsilon_1^{-2} + \alpha\gamma_2 \epsilon_2^{-2},\end{aligned}$$

con

$$\tilde{\delta}_i = \delta_i - \mu$$

y

$$a_0 = 2q_1 a_1 + n_2 - q_0, \quad a_1 = 2(q_1 - n_3), \quad a_2 = 1, \quad a_3 = 2q_1 a_0 - q_0 a_1 - 2n_1, \quad a_4 = n_0 - q_0 a_0.$$

Ahora, reemplazando la Ec. (B.3) en la Ec. (B.2), y empleando las Ecs. (E.2) y (E.4), se obtiene

$$\begin{aligned}\mathcal{J}_0 c_0^{-1} &= \frac{4\pi^2}{3} \beta^{-2} + a_3 \beta^{-1} H_1 + a_4 H_0 + 4a_0, \\ \mathcal{J}_1 c_0^{-1} &= \frac{4\pi^2}{3} a_1 \beta^{-1} + a_5 H_1 + a_3 \beta G_0, \\ \mathcal{J}_2 c_0^{-1} &= \frac{28\pi^4}{15} \beta^{-2} + a_6 \beta H_1 + a_5 \beta^2 G_0 + \frac{4\pi^2}{3} a_0,\end{aligned}\tag{B.5}$$

donde $a_5 = 2a_3 q_1 + a_4$, $a_6 = 2a_5 q_1 - a_3 q_0$, $G_0 = 4 - q_0 H_0$, y

$$H_k(\beta) = \int \frac{x^k}{P_2(x)} \text{sech}^2(x/2) dx, \quad k = 0, 1.\tag{B.6}$$

Para obtener expresiones analíticas para los \mathcal{J}_m , Ec. (B.5), se expande la función $P_2^{-1}(x)$ en serie de Taylor alrededor de la energía de Fermi y se mantiene sólo los seis primeros términos (aproximación uno, AU). Así, tomando $\mu \simeq \varepsilon_F$ (mire Ec. 2.14) se encuentra

$$H_0 \simeq H_0^{(1)} = H_0^{(0)} + \frac{28\pi^4}{15q_0^5}(q_0^2 - 12q_0q_1^2 + 16q_1^4)\beta^{-4}, \quad (\text{B.7})$$

$$H_1 \simeq H_1^{(1)} = H_1^{(0)} + \frac{248\pi^6}{21q_0^6}q_1(4q_1^2 - 3q_0)(4q_1^2 - q_0)\beta^{-5},$$

donde,

$$H_0^{(0)} = \frac{4}{q_0} \left(1 + \frac{\pi^2}{3} \frac{4q_1^2 - q_0}{q_0^2} \beta^{-2} \right), \quad (\text{B.8})$$

$$H_1^{(1)} = \frac{8\pi^2 q_1 \beta^{-1}}{3q_0^2} \left(1 + \frac{14\pi^2}{5} \frac{2q_1^2 - q_0}{q_0^2} \beta^{-2} \right).$$

Note que si se mantiene solamente los cuatro primeros términos en la serie de Taylor de $P_2^{-1}(x)$, entonces la Ec. (B.8) es la integración aproximada de la Ec. (B.6) (aproximación cero, AC).

Ahora, se inserta la Ec. (B.7) en la Ec. (B.5) y se pueden expresar así los coeficientes cinéticos reducidos en la forma matricial

$$c_0^{-1} \begin{pmatrix} \mathcal{J}_0 \\ \mathcal{J}_1 \\ \mathcal{J}_2 \end{pmatrix} = 4 \begin{pmatrix} \mathcal{J}_{00} & 0 & \mathcal{J}_{02} & 0 & \mathcal{J}_{04} & 0 & \mathcal{J}_{06} \\ 0 & \mathcal{J}_{11} & 0 & \mathcal{J}_{13} & 0 & \mathcal{J}_{15} & 0 \\ (\pi^2/3)\mathcal{J}_{20} & 0 & (\pi^2/3)\mathcal{J}_{22} & 0 & (\pi^2/3)\mathcal{J}_{24} & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ bT/k_B \\ bT^2 \\ b^2T^3/k_B \\ b^2T^4 \\ b^3T^5/k_B \\ b^3T^6 \end{pmatrix}, \quad (\text{B.9})$$

donde $b = \pi^2 k_B^2/3$ y los elementos de matriz \mathcal{J}_{ij} son definidos por las siguientes relaciones recurrentes:

$$\begin{aligned}
\mathcal{J}_{00} &= a_0 + \frac{a_4}{q_0}, \\
\mathcal{J}_{02} &= 1 + (\mathcal{J}_{00} - a_0) \frac{4q_1^2 - q_0}{q_0^2} + 2a_3 \frac{q_1}{q_0^2}, \\
\mathcal{J}_{04} &= \frac{21}{5q_0^2} [a_0 - \mathcal{J}_{00} + 2(\mathcal{J}_{02} - 1)(2q_1^2 - q_0)], \\
\mathcal{J}_{06} &= \frac{279}{7q_0^4} \left[\mathcal{J}_{02} - 1 + (a_0 - \mathcal{J}_{00}) \frac{4q_1^2 - q_0}{q_0^2} \right] \mathcal{R}, \\
\mathcal{J}_{11} &= a_1 + 2a_5 \frac{q_1}{q_0^2} - a_3 \frac{4q_1^2 - q_0}{q_0^2}, \\
\mathcal{J}_{13} &= \frac{21}{5q_0^2} [a_3 + 2(\mathcal{J}_{11} - a_1)(2q_1^2 - q_0)], \\
\mathcal{J}_{15} &= \frac{279}{7q_0^4} \left[\mathcal{J}_{11} - a_1 + a_3 \frac{4q_1^2 - q_0}{q_0^2} \right] \mathcal{R}, \\
\mathcal{J}_{20} &= a_0 + 2a_6 \frac{q_1}{q_0^2} - a_5 \frac{4q_1^2 - q_0}{q_0^2}, \\
\mathcal{J}_{22} &= \frac{21}{5q_0^2} [a_5 + q_0^2 + 2(\mathcal{J}_{20} - a_0)(2q_1^2 - q_0)], \\
\mathcal{J}_{24} &= \frac{279}{7q_0^4} \left[\mathcal{J}_{20} - a_0 + a_5 \frac{4q_1^2 - q_0}{q_0^2} \right] \mathcal{R},
\end{aligned}$$

donde $\mathcal{R} \equiv (4q_1^2 - q_0)(4q_1^2 - 3q_0)$. De la definición de los coeficientes auxiliares a_i y haciendo uso de las relaciones recurrentes

$$n_0 \equiv \xi_0 q_0, \quad n_1 = \xi_0 (q_1 - q_0 \xi_1), \quad n_2 = \xi_0 (q_0 \xi_2 - 4q_1 \xi_1 + 1), \quad n_3 = \xi_0 \left(q_1 \xi_2 - \xi_1 - \frac{5q_0}{21} \xi_3 \right),$$

junto con

$$\xi_4 = \frac{21}{5q_0} \left(\frac{1}{\xi_0} - \xi_2 + \frac{20q_1}{21} \xi_3 \right),$$

se obtiene

$$\begin{aligned}
\mathcal{J}_{00} &= \xi_0, \quad \mathcal{J}_{02} = \xi_0 \xi_2, \quad \mathcal{J}_{04} = \xi_0 \xi_4, \quad \mathcal{J}_{06} = \xi_0 \xi_6, \\
\mathcal{J}_{11} &= 2\xi_0 \xi_1, \quad \mathcal{J}_{13} = 2\xi_0 \xi_3, \quad \mathcal{J}_{15} = \xi_0 \xi_5, \\
\mathcal{J}_{20} &= \xi_0, \quad \mathcal{J}_{22} = \frac{21}{5} \xi_0 \xi_2, \quad \mathcal{J}_{24} = \xi_0 \xi_7,
\end{aligned} \tag{B.10}$$

donde se ha introducido los coeficientes fenomenológicos

$$\xi_0 \equiv \frac{\gamma_1 + \alpha\gamma_2}{\epsilon}, \quad \xi_1 \equiv -\frac{\gamma_1\tilde{\delta}_1\epsilon_2^4 + \alpha\gamma_2\tilde{\delta}_2\epsilon_1^4}{\epsilon\epsilon_1^4\epsilon_2^4}, \quad \xi_2 \equiv 4\xi_1^2 + \frac{\gamma_1\epsilon_2^6(\epsilon_1^2 - 4\tilde{\delta}_1^2) + \alpha\gamma_2\epsilon_1^6(\epsilon_2^2 - 4\tilde{\delta}_2^2)}{\epsilon\epsilon_1^6\epsilon_2^6},$$

$$\xi_3 \equiv \frac{42}{5} \frac{\alpha\gamma_1\gamma_2\delta}{\epsilon^3\epsilon_1^4\epsilon_2^4} [\epsilon(\epsilon_2^2 - \epsilon_1^2) - 2\delta m_1], \quad \xi_4 \equiv \frac{21}{5} \frac{\alpha\gamma_1\gamma_2}{\epsilon^4\epsilon_1^6\epsilon_2^6} \left\{ 4\delta^2\epsilon\epsilon_1^2\epsilon_2^2(\gamma_1 + \alpha\gamma_2) - [4\delta m_1 - \epsilon(\epsilon_2^2 - \epsilon_1^2)]^2 \right\},$$

$$\xi_5 \equiv \frac{465q_1}{49q_0^6} (q_0 P \xi_4 - 4q_1 \mathcal{R} \xi_3) \mathcal{R}, \quad \xi_6 \equiv \frac{1860q_1}{49q_0^6} (2q_0 q_1 Q \xi_4 - P \xi_3) \mathcal{R}, \quad \xi_7 \equiv \frac{1860q_1}{49q_0^6} (q_0 q_1 \mathcal{R} \xi_4 - S \xi_3) \mathcal{R}, \quad (\text{B.11})$$

con $\delta \equiv \tilde{\delta}_1\epsilon_1^{-2} - \tilde{\delta}_2\epsilon_2^{-2}$, $m_1 = \gamma_1\tilde{\delta}_2 + \alpha\tilde{\delta}_1\gamma_2$, $P \equiv 16q_1^4 - 12q_0q_1^2 + q_0^2$, $Q \equiv 2q_1^2 - q_0$, $S \equiv 64q_1^6 - 80q_0q_1^4 + 24q_0^2q_1^2 - q_0^3$. Los coeficientes fenomenológicos dados por la Ec. (B.11) son expresados en términos de los parámetros del modelo electrónico. Esto nos permite extraer información relevante sobre la estructura electrónica a partir de un análisis apropiado de las curvas de transporte experimental a bajas temperaturas, en la forma descrita en trabajos previos (mire [Maciá 03] y [Maciá 02]). \mathcal{J}_{06} , \mathcal{J}_{15} y \mathcal{J}_{24} pueden expresarse como una combinación lineal de ξ_3 y ξ_4 , así tenemos

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_{06} &= \xi_0(g_1\xi_4 - g_2\xi_3) \equiv \xi_0 j_{06}, \\ \mathcal{J}_{15} &= 2\xi_0\left(\frac{q_0}{4}g_2\xi_4 - g_3\xi_3\right) \equiv 2\xi_0 j_{15}, \\ \mathcal{J}_{24} &= \xi_0(q_0g_3\xi_4 - g_4\xi_3) \equiv \xi_0 j_{24}, \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

donde

$$g_1 \equiv 2q_0q_1rQ\mathcal{R}, \quad g_2 \equiv rP\mathcal{R}, \quad g_3 \equiv q_1r\mathcal{R}^2, \quad g_4 \equiv rS\mathcal{R},$$

con $r \equiv 1860q_1/49q_0^6$. Consecuentemente, aunque empezamos con nueve elementos de matriz (Ecs. (B.9) y (B.10)) **sólo requerimos cinco coeficientes fenomenológicos $\{\xi_0, \dots, \xi_4\}$ para describir completamente todos los coeficientes cinéticos reducidos, \mathcal{J}_i** . Haciendo uso de las Ecs. (B.10) y (B.12), se puede expresar entonces la Ec. (B.9) en términos de los coeficientes

fenomenológicos como

$$\begin{pmatrix} \mathcal{J}_0 \\ \mathcal{J}_1 \\ \mathcal{J}_2 \end{pmatrix} = 4\sigma_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 & \xi_2 & 0 & \xi_4 & 0 & j_{06} \\ 0 & 2\xi_1 & 0 & 2\xi_3 & 0 & 2j_{15} & 0 \\ \frac{\pi^2}{3} & 0 & \frac{\pi^2}{3}\frac{21}{5}\xi_2 & 0 & \frac{\pi^2}{3}j_{24} & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ bT/k_B \\ bT^2 \\ b^2T^3/k_B \\ b^2T^4 \\ b^3T^5/k_B \\ b^3T^6 \end{pmatrix}, \quad (\text{B.13})$$

donde $\sigma_0 \equiv c_0 \xi_0$. Por eso, reemplazando la aproximación de los coeficientes cinéticos reducidos \mathcal{J}_i (dados por la Ec. (B.13)) en la Ec. (B.1), uno obtiene las expresiones analíticas para los \mathcal{L}_{ij}^d .

B.2. Para la contribución de los espines \mathcal{L}_{ij}^s

De la Ec. (4.5) se tiene que esta contribución está dado por

$$\mathcal{L}_{ij}^s = (-1)^{i+j} \int d\varepsilon \hat{\sigma}_s(\varepsilon) (\varepsilon - \mu)^{i+j-2} \left\{ -\frac{\partial f(\varepsilon, \mu, T)}{\partial \varepsilon} \right\}, \quad (4.5)$$

donde la conductividad espectral $\hat{\sigma}_s(\varepsilon)$ está dado por

$$\hat{\sigma}_s(\varepsilon) = D \exp \left\{ -[(\varepsilon - \varepsilon_F - \varepsilon')/\nu]^2 \right\}. \quad (4.2)$$

A continuación mostramos el procedimiento que se siguió para obtener expresiones analíticas para \mathcal{L}_{ij}^s . Se introduce la variable $x = (\varepsilon - \varepsilon_F - \varepsilon')/\nu$ con $\mu = \varepsilon_F$ (Ec. (2.14)) entonces la Ec. (4.5) se transforma en

$$\mathcal{L}_{ij}^s = \frac{1}{2} (-\nu)^{i+j-2} \int dx \hat{\sigma}_s(x) (x + \Delta)^{i+j-2} \frac{d}{dx} \left\{ \tanh \left[\frac{\beta\nu}{2} (x + \Delta) \right] \right\}, \quad (4.9)$$

donde $\Delta = \varepsilon'/\nu$ y

$$\hat{\sigma}_s(\varepsilon) \equiv \hat{\sigma}_s(x) = D \exp(-x^2). \quad (4.10)$$

Así, tenemos que los \mathcal{L}_{ij}^s se expresan como

$$\begin{aligned}\mathcal{L}_{11}^s &= \mathfrak{J}_0/2 \\ \mathcal{L}_{12}^s &= -\nu \mathfrak{J}_1/2 \\ \mathcal{L}_{22}^s &= \nu^2 \mathfrak{J}_2/2\end{aligned}\tag{B.14}$$

donde

$$\mathfrak{J}_n(\beta) = \int dx \hat{\sigma}_s(x) (x + \Delta)^n \frac{d}{dx} \left\{ \tanh \left[\frac{\beta\nu}{2} (x + \Delta) \right] \right\} \tag{B.15}$$

son llamados los coeficientes cinéticos auxiliares.

De la Ec. (B.14) se observa que para conocer los \mathcal{L}_{ij}^s sólo basta conocer los \mathfrak{J}_n . Por consiguiente, a continuación se muestra el procedimiento que se siguió para obtener los coeficientes cinéticos auxiliares. Se reemplaza el desarrollo del binomio de Newton del término

$$(x + \Delta)^n = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} x^{n-k} \Delta^k \quad \text{tal que } n \wedge k \in \mathbb{N} \cup \{0\} \tag{B.16}$$

donde el coeficiente binomial está dado por

$$\binom{n}{k} = \frac{n(n-1)(n-2) \cdots (n-k+1)}{k!}, \tag{B.17}$$

y la Ec. (4.10) en la Ec. (B.15). Así, los coeficientes cinéticos auxiliares se expresan como

$$\begin{aligned}\mathfrak{J}_n(\beta) &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \left\{ D \exp(-x^2) \right\} \left\{ \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} x^{n-k} \Delta^k \right\} \frac{d}{dx} \left\{ \tanh \left[\frac{\beta\nu}{2} (x + \Delta) \right] \right\} \\ &= D \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \Delta^k \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-x^2) x^{n-k} \frac{d}{dx} \left\{ \tanh \left[\frac{\beta\nu}{2} (x + \Delta) \right] \right\} \right\}.\end{aligned}\tag{B.18}$$

Luego de una integración por partes se obtiene

$$\begin{aligned}\mathfrak{J}_n(\beta) &= D \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \Delta^k \left\{ -(n-k) \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) x^{n-k-1} \tanh \left[\frac{\beta\nu}{2} (x + \Delta) \right] dx \right. \\ &\quad \left. + 2 \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) x^{n-k+1} \tanh \left[\frac{\beta\nu}{2} (x + \Delta) \right] dx \right\}.\end{aligned}\tag{B.19}$$

Ahora se desarrolla en serie de Taylor la $\tanh[\beta\nu(x + \Delta)/2]$ alrededor de $x_0 = -\Delta$, válido para $|\beta\nu(x + \Delta)/2| < \pi/2$; es decir $|\varepsilon - \varepsilon_F| < \pi k_B T_{\min}$. Así, se tiene

$$\begin{aligned} \mathfrak{J}_n(\beta) &= D \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \Delta^k \left\{ -(n-k) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} x^{n-k-1} \left[\sum_{m=1}^{\infty} \theta_m (x + \Delta)^{2m-1} \right] dx \right. \\ &\quad \left. + 2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} x^{n-k+1} \left[\sum_{m=1}^{\infty} \theta_m (x + \Delta)^{2m-1} \right] dx \right\} \\ &= D \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \Delta^k \left\{ \sum_{m=1}^{\infty} \theta_m \left[-(n-k) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} x^{n-k-1} (x + \Delta)^{2m-1} dx \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} x^{n-k+1} (x + \Delta)^{2m-1} dx \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

donde

$$\theta_m = \frac{(-1)^{m-1} 2^{2m} (2^{2m} - 1)}{(2m)!} B_m \left(\frac{\beta\nu}{2} \right)^{2m-1} \quad \text{tal que } m \in \mathbb{N} \quad (\text{B.21})$$

y B_m son los números de Bernoulli (mire Ec. (E.3)).

Por último, se reemplaza el desarrollo del binomio de Newton para el término $(x + \Delta)^{2m-1}$, el cual está dado por

$$(x + \Delta)^{2m-1} = \sum_{r=0}^{2m-1} \binom{2m-1}{r} x^{2m-1-r} \Delta^r \quad \text{tal que } r \in \mathbb{N} \cup \{0\} \quad (\text{B.22})$$

donde el coeficiente binomial está dado por

$$\binom{2m-1}{r} = \frac{(2m-1)(2m-2)(2m-3) \cdots (2m-r)}{r!}. \quad (\text{B.23})$$

Luego de agrupar los términos de obtiene

$$\mathfrak{J}_n(\beta) = D \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \Delta^k \left\{ \sum_{m=1}^{\infty} \theta_m \left[\sum_{r=0}^{2m-1} \binom{2m-1}{r} \Delta^r \left(-(n-k) \int_{-\infty}^{\infty} x^{n+2m-k-r-2} e^{-x^2} dx \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + 2 \int_{-\infty}^{\infty} x^{n+2m-k-r} e^{-x^2} dx \right) \right] \right\}. \quad (\text{B.24})$$

Las integrales se anulan cuando los términos que acompañan a la gaussiana son funciones impares; es decir, cuando los exponentes $n + 2m - k - r - 2$ y $n + 2m - k - r$ sean números impares. En consecuencia, dichos términos deben ser funciones pares. *En lo sucesivo sólo se va considerar que el exponente $n + 2m - k - r$ es un número par pues esto implica que el otro exponente, $n + 2m - k - r - 2$, debe también ser un número par.* Por consiguiente la Ec. (B.24) se reescribe como

$$\mathfrak{J}_n(\beta) = D \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \Delta^k \sum_{m=1}^{\infty} \theta_m \sum_{r=0}^{2m-1} \binom{2m-1}{r} \Delta^r \left(-(n-k) 2 \int_0^{\infty} x^{n+2m-k-r-2} e^{-x^2} dx \right. \\ \left. + 4 \int_0^{\infty} x^{n+2m-k-r} e^{-x^2} dx \right) \quad \text{tal que} \quad n+2m-k-r = 2q, \quad q \in \mathbb{N} \cup \{0\}. \quad (\text{B.25})$$

Si tenemos en cuenta la Ec. (E.10), entonces los coeficientes cinéticos auxiliares, Ec. (B.25), se expresan como

$$\mathfrak{J}_n = D \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \Delta^k \sum_{m=1}^{\infty} \theta_m \sum_{r=0}^{2m-1} \binom{2m-1}{r} \Delta^r \left\{ -(n-k) \Gamma \left[\frac{n+2m-k-r-2}{2} + \frac{1}{2} \right] \right. \\ \left. + 2 \Gamma \left[\frac{n+2m-k-r}{2} + \frac{1}{2} \right] \right\} \quad \text{tal que} \quad n+2m-k-r = 2q, \quad q \in \mathbb{N} \cup \{0\}. \quad (\text{B.26})$$

A continuación se expande la Ec. (B.26). Para hacer esto se tiene en cuenta las Ecs (B.17), (B.21), (B.23) y (E.11). Así, después de mantener sólo tres términos en la serie de Taylor para la $\tanh[\beta\nu(x + \Delta)/2]$ (mire Ec. (B.20)); es decir, m toma valores de 1 a 3, se obtienen las expresiones analíticas para los coeficientes cinéticos auxiliares, los cuales están dados por

$$\begin{pmatrix} \mathfrak{J}_0 \\ \mathfrak{J}_1 \\ \mathfrak{J}_2 \end{pmatrix} = 2\sigma_{0s} \begin{pmatrix} 1 & -\zeta_1 & \zeta_2 \\ \frac{\varepsilon'}{\nu} & -\frac{\varepsilon'}{\nu}\zeta_3 & \frac{\varepsilon'}{\nu}\zeta_4 \\ 4\zeta_1 & -6\zeta_2 & \zeta_5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (uT)^{-1} \\ (uT)^{-3} \\ (uT)^{-5} \end{pmatrix} \quad (\text{B.27})$$

donde $\sigma_{0s} = D\sqrt{\pi}/4$, $u = k_B/\nu$ y

$$\begin{aligned} \zeta_1 &= \frac{1}{8} \left(1 + 2 \frac{\varepsilon'^2}{\nu^2} \right) \\ \zeta_2 &= \frac{1}{32} \left(1 + 4 \frac{\varepsilon'^2}{\nu^2} + \frac{4}{3} \frac{\varepsilon'^4}{\nu^4} \right) \\ \zeta_3 &= \frac{1}{8} \left(1 - 2 \frac{\varepsilon'^2}{\nu^2} \right) \\ \zeta_4 &= \frac{1}{96} \left(9 - 4 \frac{\varepsilon'^2}{\nu^2} - 4 \frac{\varepsilon'^4}{\nu^4} \right) \\ \zeta_5 &= \frac{5}{64} \left(1 + 6 \frac{\varepsilon'^2}{\nu^2} + 4 \frac{\varepsilon'^4}{\nu^4} + \frac{8}{15} \frac{\varepsilon'^6}{\nu^6} \right). \end{aligned} \quad (\text{B.28})$$

Reemplazando la aproximación de los coeficientes cinéticos auxiliares \mathfrak{J}_n (dados por la Ec. (B.27)) en la Ec. (B.14), uno obtiene las expresiones analíticas para los \mathcal{L}_{ij}^s .

Apéndice C

Temperatura en la cual ocurre un mínimo en la conductividad eléctrica

En lo que sigue se obtiene la expresión analítica para la temperatura en la cual se presenta un mínimo en la conductividad eléctrica. Así de la Ec. (4.12) tenemos

$$\sigma(T) = \sigma_0 \left[1 + \xi_2 b T^2 + \xi_4 b^2 T^4 + (g_1 \xi_4 - g_2 \xi_3) b^3 T^6 \right] + \sigma_{0s} \left[\frac{\nu}{k_B T} - \zeta_1 \left(\frac{\nu}{k_B T} \right)^3 + \zeta_2 \left(\frac{\nu}{k_B T} \right)^5 \right].$$

Puesto que se trabaja a temperaturas menores que 90 K (pues a estas temperaturas se presenta la disconformidad entre los valores experimentales y los resultados numéricos), sólo se van a considerar dos términos en la contribución diamagnética y un término en la contribución de los espines. Entonces tendríamos

$$\sigma(T) = \sigma_0 (1 + \xi_2 b T^2) + \sigma_{0s} \frac{\nu}{k_B T}. \quad (\text{C.1})$$

Para obtener la temperatura en la cual ocurre un mínimo en la conductividad eléctrica tenemos que tomarle la derivada a la Ec. (C.1) con respecto a T , y luego la expresión que se obtiene se iguala a cero. Una vez obtenida dicha expresión se despeja T

$$T_{\min}^{\text{analit}} = \left\{ \frac{\sigma_{0s} \nu}{2 \sigma_0 \xi_2 b k_B} \right\}^{1/3}, \quad (\text{C.2})$$

donde T_{\min}^{analit} **representa la temperatura analítica** y los coeficientes σ_{0s} , b , σ_0 y ξ_2 están dados por

$$\sigma_{0s} = \frac{D\sqrt{\pi}}{4}, \quad b = \frac{\pi^2 k_B^2}{3}, \quad \sigma_0 = \frac{\pi B}{\epsilon}, \quad \xi_2 = 4\xi_1^2 + \frac{\gamma_1 \epsilon_2^6 (\epsilon_1^2 - 4\tilde{\delta}_1^2) + \alpha \gamma_2 \epsilon_1^6 (\epsilon_2^2 - 4\tilde{\delta}_2^2)}{\epsilon \epsilon_1^6 \epsilon_2^6}, \quad (\text{C.3})$$

con

$$\epsilon = \gamma_1 \epsilon_1^{-2} + \alpha \gamma_2 \epsilon_2^{-2}, \quad \xi_1 = -\frac{\gamma_1 \tilde{\delta}_1 \epsilon_2^4 + \alpha \gamma_2 \tilde{\delta}_2 \epsilon_1^4}{\epsilon \epsilon_1^4 \epsilon_2^4}, \quad \epsilon_i^2 = \gamma_i^2 + \tilde{\delta}_i^2, \quad \tilde{\delta}_i = \delta_i - \mu, \quad i=1, 2. \quad (\text{C.4})$$

Por otro lado, ξ_2 puede escribirse explícitamente como

$$\xi_2 = \frac{1}{\epsilon^2 \epsilon_1^6 \epsilon_2^6} \left\{ (\gamma_1 \epsilon_2^2 + \alpha \gamma_2 \epsilon_1^2) (\gamma_1 \epsilon_2^4 + \alpha \gamma_2 \epsilon_1^4) - 4\alpha \gamma_1 \gamma_2 (\tilde{\delta}_1 \epsilon_2^2 - \tilde{\delta}_2 \epsilon_1^2)^2 \right\} \quad (\text{C.5})$$

Por consiguiente, si reemplazamos las Ecs. (C.3) y (C.5) en la Ec. (C.2) se obtiene la expresión explícita para la temperatura analítica

$$T_{\min}^{\text{analit}} = \left\{ \frac{3}{8} \frac{D\nu}{B\pi^{5/2}k_B^3} \left[\frac{(\gamma_1 \epsilon_2^2 + \alpha \gamma_2 \epsilon_1^2)^3}{(\gamma_1 \epsilon_2^2 + \alpha \gamma_2 \epsilon_1^2) (\gamma_1 \epsilon_2^4 + \alpha \gamma_2 \epsilon_1^4) - 4\alpha \gamma_1 \gamma_2 (\tilde{\delta}_1 \epsilon_2^2 - \tilde{\delta}_2 \epsilon_1^2)^2} \right] \right\}^{1/3}, \quad (\text{C.6})$$

donde

$$\epsilon_i^2 = \gamma_i^2 + \tilde{\delta}_i^2, \quad \tilde{\delta}_i = \delta_i - \mu, \quad i = 1, 2.$$

Apéndice D

Contribuciones Debye y hopping a la conductividad térmica de cuasicristales

Dolinšek y colaboradores [Dolinšek 07] utilizaron un modelo semicuantitativo apropiado para cuasicristales icosaédricos para describir la dependencia de la conductividad térmica con la temperatura. Ellos consideraron que la conductividad térmica $\kappa(T)$ se puede dividir en tres contribuciones, $\kappa(T) = \kappa_e(T) + \kappa_D(T) + \kappa_H(T)$, donde $\kappa_e(T)$, $\kappa_D(T)$ y $\kappa_H(T)$ representan las contribuciones electrónica, Debye y *hopping*, respectivamente. Este modelo fue propuesto inicialmente por Dolinšek, Bilušić y colaboradores [Dolinšek 05, Bilušić 07] para describir la conductividad térmica del sistema cuasicristalino Al-Pd-Mn. La contribución electrónica es obtenida a partir del formalismo CTKG (Ec. (2.11)) mientras que las contribuciones de *hopping* y de Debye fueron modeladas a través de las siguientes relaciones:

(i) La contribución de hopping modela el *hopping* de vibraciones localizadas dentro de una sub-estructura de cluster icosaedral que participan en la transferencia térmica vía el *hopping* de activación térmica. Estos *hopping* de vibraciones localizadas son descritas por la energía de activación ε_a , produciendo así una contribución a la conductividad térmica,

$$\kappa_H(T) = \kappa_H^0 \exp(-\varepsilon_a/k_B T), \quad (\text{D.1})$$

donde κ_H^0 es una constante.

(ii) La contribución de Debye modela la propagación de los fonones acústicos de longitud de onda grande (o vectores de onda pequeños). Esta contribución está dado por [Tritt 04]

$$\kappa_D(T) = C_D T^3 \int_0^{\theta_D/T} \tau(x) \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (\text{D.2})$$

donde $C_D = k_B^4 / 2\pi^2 \tilde{v} \hbar^3$, \tilde{v} es la magnitud de la velocidad del sonido media, θ_D es la temperatura de Debye, τ es el tiempo de relajación fonónico y $x = \hbar\omega/k_B T$, donde $\hbar\omega$ es la energía fonónica.

Dolinšek y colaboradores [Dolinšek 07] consideraron dos procesos de dispersión dominantes para el rango de temperaturas de trabajo (desde 2 K a 315 K): (i) dispersión de los fonones por los defectos tipo *stacking fault* con la razón de dispersión $\tau_{sf}^{-1} = \mathcal{A}x^2 T^2$ y (ii) procesos *umklapp*

con la forma fenomenológica de la razón de dispersión para cuasicristales, $\tau_{um}^{-1} = \mathcal{B}x^\eta T^4$, así que $\tau^{-1} = \tau_{sf}^{-1} + \tau_{um}^{-1}$.

Considerando estas dos contribuciones a la conductividad térmica Dolinšek y colaboradores [Dolinšek 07] llegan a ajustar los valores experimentales de la misma para el cuasicristal $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$. Los valores de los parámetros para tales contribuciones son coleccionados en la Tabla D.1 y el ploteo de dicho ajuste se muestra en la figura 4.4, donde la contribución de *hopping* es representada por la curva de color morado mientras que la contribución de Debye es representada por la curva a rayas de color verde.

Cabe mencionar que Dolinšek y colaboradores [Dolinšek 07] mencionan que estas contribuciones deben ser consideradas como cualitativas.

Tabla D.1: Valores de los parámetros para las contribuciones de Debye y hopping a la conductividad térmica.

| κ_H^0 (W/m-K) | ε_a (meV) | \tilde{v} m/s | θ_D K | \mathcal{A} (s ⁻¹ K ⁻²) | \mathcal{B} (s ⁻¹ K ⁻⁴) | η |
|-------------------------|--------------------------|--------------------|-----------------|---|---|--------|
| 0.76 | 6.2 | 4x10 ³ | 500 | 1.2x10 ⁷ | 2.8x10 ⁴ | 3.3 |

Apéndice E

Relaciones matemáticas útiles

A continuación se presentan algunas integrales útiles que son usadas en el presente trabajo.

Integrales cuyo integrando son de la forma $x^n \text{sech}^2(\gamma x)$

i) Cuando los límites de integración son x_1 y x_2

$$\begin{aligned}\int_{x_1}^{x_2} \text{sech}^2(\gamma x) dx &= \left\{ \frac{1}{\gamma} \tanh(\gamma x) \right\}_{x_1}^{x_2}, \\ \int_{x_1}^{x_2} x \text{sech}^2(\gamma x) dx &= \left\{ \frac{1}{\gamma} x \tanh(\gamma x) - \frac{1}{\gamma^2} \ln [\cosh(\gamma x)] \right\}_{x_1}^{x_2}.\end{aligned}\tag{E.1}$$

ii) Cuando los límites de integración son $-\infty$ y $+\infty$

$$\int \text{sech}^2(x/2) dx = 4, \quad \int x^2 \text{sech}^2(x/2) dx = 4 \frac{\pi^2}{3}, \quad \int x^4 \text{sech}^2(x/2) dx = 4 \frac{7\pi^4}{15}, \quad \int x^6 \text{sech}^2(x/2) dx = 4 \frac{31\pi^6}{21},$$

y en general

$$\int x^{2m} \text{sech}^2(x/2) dx = 4(2^{2m} - 2)\pi^{2m} B_m,\tag{E.2}$$

donde B_m son los números de Bernoulli, y algunos de estos valores son

$$B_1 = \frac{1}{6}, \quad B_2 = \frac{1}{30}, \quad B_3 = \frac{1}{42}, \quad B_4 = \frac{1}{30}, \quad B_5 = \frac{5}{66}, \quad B_6 = \frac{691}{2730}, \quad B_7 = \frac{7}{6},\tag{E.3}$$

para algunos valores más de B_m mire [Spiegel 70]. Además

$$\int x^{2m+1} \text{sech}^2(x/2) dx = 0 \quad \forall \quad m \geq 0.\tag{E.4}$$

Una deducción de la integral dada por la Ec. (E.2) se da a continuación. Sea

$$W_m = \int x^{2m} \operatorname{sech}^2(x/2) dx. \quad (\text{E.5})$$

Las integrales de este tipo, W_m , se pueden expresar como (mire el apéndice C de [Ashcroft 76])

$$W_m = 4(2m)! a_m \quad (\text{E.6})$$

donde a_m es escrito usualmente en términos de la función zeta de Riemann, $\zeta_{(m)}$, como

$$a_m = 2(1 - 2^{1-2m})\zeta_{(2m)} \quad (\text{E.7})$$

donde

$$\zeta_{(m)} = 1 + \frac{1}{2^m} + \frac{1}{3^m} + \frac{1}{4^m} + \cdots. \quad (\text{E.8})$$

Para pocos valores de m ($m \leq 10$), $\zeta_{(2m)}$ tiene la forma de (mire [Jahnke 45])

$$\zeta_{(2m)} = 2^{2m-1} \frac{\pi^{2m}}{(2m)!} B_m \quad (\text{E.9})$$

donde B_m son los números de Bernoulli. Así la Ec. (E.5) se puede reescribir como

$$W_m = \int x^{2m} \operatorname{sech}^2(x/2) dx = 8(2^{2m-1} - 1) \pi^{2m} B_m$$

Integrales cuyo integrando son de la forma $x^n \exp(-ax^2)$

$$\int_0^\infty x^n \exp(-ax^2) dx = \frac{\Gamma[(n+1)/2]}{2a^{(n+1)/2}} \quad \text{tal que } n \in \mathbb{N} \cup \{0\} \quad (\text{E.10})$$

donde Γ es la función gamma (mire [Spiegel 70]), y algunos de sus valores se obtienen a partir de la relación

$$\Gamma\left[s + \frac{1}{2}\right] = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2s-1)}{2^s} \Gamma[1/2] \quad \text{tal que } s \in \mathbb{N} \quad (\text{E.11})$$

con $\Gamma[\frac{1}{2}] = \sqrt{\pi}$.

Bibliografía

- [Ashcroft 76] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, Solid State Physics, Thomson Learning, Inc, 1976.
- [Barzola 07] J. Barzola-Quiquia and P. Häussler, J. Non-Cryst. Solids, 353, 3237-3242 (2007).
- [Belin 00] E. Belin-Ferré, J. M. Dubois, V. Fourneé, P. Brunet, D. J. Sordélet and L. M. Zhang, Mater. Sci. Eng. **A 294**, 818 (2000).
- [Benza 94] V. G. Benza and E. Montaldi, J. Phys. A: Math. Gen. **27**, 2299 (1994).
- [Biggs 90] B. D. Biggs, S. J. Poon and N. R. Munirathnam, Phys. Rev. Lett. **65**, 2700 (1990).
- [Biggs 91] B. D. Biggs, Y. Li and S. J. Poon, Phys. Rev. **B 43**, 8747 (1991).
- [Bilušić 00] A. Bilušić, A. Smontara, J. C. Lasjaunias, J. Ivkov and Y. Calvayrac, Mater. Sci. Eng. **294**, 711 (2000).
- [Bilušić 01] A. Bilušić, D. Pavuna, and A. Smontara, Vacuum **61**, 345 (2001).
- [Bilušić 02] A. Bilušić, Ž. Budrović, A. Smontara, J. Dolinšek, P. C. Canfield and I. R. Fisher, J. Alloys Compd. **342**, 412 (2002).
- [Bilušić 07] A. Bilušić, Ž. A. Smontara, J. Dolinšek, P. J. McGuinness and H. R. Ott, J. Alloys Compd. **432**, 1 (2007).
- [Bindi 09] L. Bindi, P. Steinhardt, N. Yao and P. J. Lu, Science **324**, 1306 (2009).
- [Bohr 24] H. Bohr, Zur Theorie der fastperiodischen Funktionen I Acta Math. 45, 29 (1924); II Acta Math. 46, 101 (1925); III Acta Math. 47, 237 (1926).
- [Bohr 47] H. Bohr, Almost Periodic Functions, Chelsea, New York, 1947.
- [Bougrine 00] H. Bougrine, J. F. Geys, S. Dorbolo, R. Cloots, J. Mucha, I. Nedkov and M. Ausloos, Eur. Phys. J. **B 13**, 437 (2000).

- [Bruijn 81] N. G. De Bruijn, *Nederl. Acad. Wetensch. Proc. Ser. A* **43**, 39 (1981); **43**, 53 (1981).
- [Brunet 00] P. Brunet, L. M. Zhang, D. J. Sordet, M. Besser and J. M. Dubois, *Mater. Sci. Eng. A* **294**, 74 (2000).
- [Cahn 86] J. W. Cahn, D. Shechtman and D. Gratias, *J. Mater. Res.* **1**, 13 (1986).
- [Callen 85] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, John Wiley & Sons, New York, 1985.
- [Chester 61] G. V. Chester and A. Thellung, *Proc. Phys. Soc.*, **77**, 1005 (1961).
- [Davydov 96] D. N. Davydov, D. Mayou, C. Berger, C. Gignoux, A. Neumann, A. G. M. Jansen, and P. Wyder, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 15, 3173 (1996).
- [Delahaye 01] J. Delahaye and C. Berger, *Phys. Rev. B* **64**, 094203 (2001).
- [Dolinšek 02] J. Dolinšek, M. Klanjšek, Z. Jagličić, A. Bilušić and A. Smontara, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 6975 (2002).
- [Dolinšek 05] J. Dolinšek, P. Jeglič, P. J. McGuinness, Z. Jagličić, A. Bilušić, Ž. Bihar, A. Smontara, C. V. Landauro, M. Feuerbacher, B. Grushko and K. Urban, *Phys. Rev. B* **72**, 064208 (2005).
- [Dolinšek 07] J. Dolinšek, S. Vrtnik, M. Klanjšek, Z. Jagličić, A. Smontara, I. Smiljanić, A. Bilušić, Y. Yokoyama, A. Inoue and C. V. Landauro, *Phys. Rev. B* **76**, 054201 (2007).
- [Drabble 61] J. R. Brabble and H. J. Goldsmid, *Thermal Conduction in Semiconductors*, Pergamon Press LTD, Oxford, 1961.
- [Dubois 00] J. M. Dubois, *Mater. Sci. Eng. A* **294**, 4 (2000).
- [Dubois 05] J. M. Dubois, *Useful Quasicrystals*, World Scientific, 2005.
- [Duneau 85] M. Duneau and A. Katz, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2688 (1985).
- [Elser 85] V. Elser and Ch. L. Hanley, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2883 (1985).
- [Elser 86] V. Elser, *Acta Cryst. A* **42**, 36 (1986).
- [Enderby 90] J. E. Enderby and A. C. Barnes, *Rep. Prog. Phys.* **53**, 85 (1990).
- [Enderby 94] J. E. Enderby and A. C. Barnes, *Phys. Rev. B* **49**, 7, 5062, (1994).
- [Escudero 99] R. Escudero, J. C. Lasjaunias, Y. Calvayrac and M. Boudard, *J. Phys.:Condens. Matter* **11**, 383 (1999).

- [Espinoza 09] R. M. Espinoza, Influencia de espines en la conductividad eléctrica de los cuasicristales icosaédricos: el caso de $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$. Tesis de Licenciatura, UNMSM, Lima, Perú (2009).
- [Ford 70] P. J. Ford, T. E. Whall and J. W. Loram, *Phys. Rev.* **B 2**, 6, 1547 (1970).
- [Fujiwara 89] T. Fujiwara, *Phys. Rev.* **B 40**, 2, 942 (1989).
- [Fujiwara 91] T. Fujiwara and T. Yokokawa, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3, 333 (1991).
- [Fujiwara 93] T. Fujiwara, *J. Non-Cryst. Solids*, **156**, 865 (1993).
- [Fujiwara 08] T. Fujiwara and Y. Ishii, en T. Fujiwara and Y. Ishii (Eds.) *Quasicrystals*, Elsevier, Hungary, pag. 16, 2008.
- [Fukamichi 99] K. Fukamichi, en Z. M. Stadnik (Ed.) *Physical Properties of Quasicrystals*, Springer-Verlag, Berlin, pag. 295 (1999).
- [Gibbons 99] P. C. Gibbons and K. F. Kelton, en Z. M. Stadnik (Ed.) *Physical Properties of Quasicrystals*, Springer-Verlag, Berlin, pag. 403 (1999).
- [Gratias 02] D. Gratias, M. Quiquandon, A. Katz and E. Polytechnique, *World*, 1-68 (2002).
- [Greenwood 58] D. A. Greenwood, *Proc. Phys. Soc. London*, **71**, 585 (1958).
- [Grosso 05] G. Grosso and G. P. Parravicini, *Solid State Physics*, Ed. Academic Press, San Diego, 2005.
- [Haberkern 00] R. Haberkern, K. Khedhri, C. Madel And P. Häusler, *Mater. Sci. Eng.* **A 294**, 475 (2000).
- [Häussler 03] P. Häussler, J. Barzola-Quiquia, R. Haberkern, C. Madel, M. Lang, K. Khedhri, D. Decker, en H. -R. Trebin (Ed.) *Quasicrystals - Structure and Physical Properties*, Wiley-VCH, pag. 289 (2003).
- [Hu 11] W. Hu, L. Wang and Limin. Wang, *Mater. Letters* **65**, 2868 (2011).
- [IUCr 91] IUCr Report of the Executive Committee for 1991, *Acta Cryst.* **A 48**, 922 (1992).
- [Jahnke 45] E. Jahnke and F. Emde, *Tables of Functions*, 4th ed., Dover, New York, pag. 272, 1945.
- [Janot 94] C. Janot, *Quasicrystals*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford (1994).
- [Janssen 86] T. Janssen, *Acta Cryst.* **A 42**, 261 (1986).
- [Kalugin 85] P. A. Kalugin, A. Y. Kitayev and L. S. Levitov, *JETP Lett.* **41**, 145 (1985).

- [Katz 86] A. Katz and M. Duneau, J. Phys. France **47**, 181 (1986).
- [Kittel 93] Ch. Kittel, Introducción a la física del estado sólido, 3^{ra} Ed., Reverté, 1993.
- [Klein 91] T. Klein, C. Berger, D. Mayou and F. Cyrot-Lackmann, Phys. Rev. Lett. **66**, 2907 (1991).
- [Kondo 64] J. Kondo, Prog. Theor. Phys. **32**, 37, 1964.
- [Kondo 69] J. Kondo, Solid State Physics, Vol. 23, Eds. F. Seitz, D. Turnbull and H. Ehrenreich, Academic Press, London, 1969, pag. 183.
- [Korringa 53] J. Korringa and A. N. Gerritsen, Physica **19**, 457 (1953).
- [Kramer 82] P. Kramer, Acta Cryst. A **38**, 257 (1982).
- [Kramer 84] P. Kramer and R. Neri, Acta Cryst. A **40**, 580 (1984).
- [Kubo 57] R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn., **12**, 570 (1957).
- [Landauro 00] C. V. Landauro and H. Solbrig, Mater. Sci. Eng. **A 600** (2000).
- [Landauro 01] C. V. Landauro and H. Solbrig, Physica **B 267** (2001).
- [Landauro 02] C. V. Landauro, PhD. thesis, Technische Universität Chemnitz, 2002 (<http://archiv.tu-chemnitz.de/pub/2002/....>).
- [Landauro 03] C. V. Landauro, E. Maciá and H. Solbrig, Phys. Rev. **B 67**, 184206 (2003).
- [Landauro 04] C. V. Landauro and T. Janssen, Physica **B 348**, 459 (2004).
- [Levine 84] D. Levine and P. J. Steinhardt, Phys. Rev. Lett. **53**, 2477 (1984).
- [MacDonald 62] D. K. C. Macdonald, W. B. Pearson and I. M. Templeton, Proc. R. Soc. Lond. A **266**, 161 (1962).
- [Maciá 00c] E. Maciá, Phys. Rev. **B 61**, 8771 (2000).
- [Maciá 00d] E. Maciá, Appl. Phys. Lett. **77**, 3045 (2000).
- [Maciá 01] E. Maciá, Phys. Rev. **B 64**, 94206 (2001).
- [Maciá 02] E. Maciá, Phys. Rev. **B 66**, 174203 (2002).
- [Maciá 03] E. Maciá, J. Appl. Phys. **93**, 1014 (2003).
- [Maciá 05] E. Maciá, T. Takeuchi and T. Otagiri, Phys. Rev. **B 72**, 174208 (2005).
- [Madel 00] C. Madel, PhD. thesis, Technische Universität Chemnitz, 2000 (<http://archiv.tu-chemnitz.de/pub/2000/....>).

- [Mahan 90] G. D. Mahan, *Many Particle Physics*, Plenum, New York, 1990.
- [Mayou 93] D. Mayou, C. Berger, F. Cyrot-Lackmann, T. Klein and P. Lanco, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3915 (1993).
- [Mizutani 01] U. Mizutani, *Introduction to the Theory of Metals*, Cambridge University Press, 2001.
- [Pearson 55] W. B. Pearson, *Phil. Mag.* **46**, 920 (1955).
- [Pillaca 11] M. Pillaca, Poster presentado al evento Nano-Perú 2011.
- [Pierce 93a] F. S. Pierce, P. A. Bancel, B. D. Biggs, Q. Guo and S. J. Poon, *Phys. Rev. B* **47**, 5670 (1993).
- [Pierce 93b] F. S. Pierce, S. J. Poon and B. D. Biggs, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3919 (1993).
- [Pierce 94] F. S. Pierce, Q. Guo and S. J. Poon, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2220 (1994).
- [Poon 92] S. J. Poon, *Advances in Physics* **41**, 303 (1992).
- [Pope 99] A. L. Pope, T. M. Tritt, M. A. Chernikov and M. Feuerbacher, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1854 (1999).
- [Pope 01] A. L. Pope, R. T. Littleton and T. M. Tritt, *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 3129 (2001).
- [Quispe 11] J. Quispe-Marcatoma, C. Rojas-Ayala, C. V. Landauro, M. A. de Sousa, F. Pelegrini, M. Taquire, V. A. Peña Rodríguez and E. M. Baggio-Saitovitch, *Hyper. Inter.* **203**, 1 (2011).
- [Rapp 99] Ö. Rapp, en Z. M. Stadnik (Ed.) *Physical Properties of Quasicrystals*, Springer-Verlag, Berlin, pag. 127 (1999).
- [Rodriguez 92] J. E. Rodríguez y A. Mariño, *Revista Colombiana de Física*, **24**, 21 (1992).
- [Rowe 95] D. M. Rowe (Ed.), *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, Boca Raton, 1995.
- [Sagdeo 11] A. Sagdeo and N. P. Lalla, en B. E. Puckermann (Ed.) *Quasicrystals: Types, Systems, and Techniques*, Nova Science Publishers, pag. 1 (2011).
- [Senechal 96] M. Senechal, *Quasicrystals and Geometry*, Cambridge University Press, 1996.
- [Shechtman 84] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951 (1984).
- [Smiljanić 07] I. Smiljanić, A. Bilušić, Ž. Bihar, J. Lukatela, B. Leontić, J. Dolinšek, and A. Smontara, *Mater. and Technology*, **41**, 6, 265-270 (2007).

- [Solbrig 03] H. Solbrig and C. V. Landauro, en H. -R. Trebin (Ed.) Quasicrystals - Structure and Physical Properties, Wiley-VCH, pag. 254 (2003).
- [Sordelet 98] D. J. Sordelet, M. F. Besser and J. L. Logsdon, Mater. Sci. Eng. **A 255**, 54 (1998).
- [Spiegel 70] M. R. Spiegel, Manual de Fórmulas y Tablas Matemáticas, McGraw-Hill, México, 1970, pags. 114 y 98.
- [Stadnik 97] Z. M. Stadnik, D. Purdie, M. Garnier, Y. Baer, A. -P. Tsai, A. Inoue, K. Edagawa, S. Takeuchi, and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. **B 55**, 10938 (1997).
- [Stadnik 99] Z. M. Stadnik, Physical Properties of Quasicrystals, Springer-Verlag, Berlin, 1999.
- [Steinhardt 11] P. Steinhardt and L. Bindi, Phil. Mag. **91**, 2421 (2011).
- [Taquire 09] M. Taquire, Síntesis y caracterización estructural del cuasicristal nanoestructurado $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$. Tesis de Licenciatura, UNMSM, Lima, Perú (2009).
- [Thiel 04] P. A. Thiel, Prog. in Surf. Sci. **75**, 69 (2004).
- [Trambly 95] G. Trambly de Laissardiére, D. Nguyen Manh, L. Magauh, J. P. Julien, F. Cyrot-Lackmann and D. Mayou, Phys. Rev. **B 52**, 11, 7920 (1995).
- [Tritt 01a] T. M. Tritt and V. M. Browning, en T. M. Tritt (Ed.) Recent Trends in Thermoelectric Materials Research I: Semiconductors and Semimetals Vol. 69, Academic Press, pag. 25, 2001.
- [Tritt 01b] T. M. Tritt, A. L. Pope and J. W. Kolis, en T. M. Tritt (Ed.) Recent Trends in Thermoelectric Materials Research II: Semiconductors and Semimetals Vol. 70, Academic Press, pag. 98, 2001.
- [Tritt 04] T. M. Tritt, Thermal Conductivity: Theory, Properties and Applications, Kluwer Academic, New York, 2004.
- [Tsai 87] A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1505 (1987) y **27**, L1587 (1988).
- [Tsai 90] A. P. Tsai, A. Inoue, Y. Yokoyama and T. Masumoto, Mater. Trans. Jpn. Inst. Metals **31**, 98 (1990).
- [Tsai 99] A. P. Tsai, en Z. M. Stadnik (Ed.) Physical Properties of Quasicrystals, Springer-Verlag, Berlin, pag. 5 (1999).
- [Urban 04] K. Urban and M. Feuerbacher, J. Non-Cryst. Solids, **334**, 143 (2004).

- [Villagonzalo 99] C. Villagonzalo, R. A. Römer and M. Schreiber, Eur. Phys. J. **B**, 12, 179 (1999).
- [Wolf 01] B. Wolf, K. O. Bambauer and P. Paufer, Mater. Sci. Eng. **A 298**, 284 (2001).
- [Yaro 07] S. M. Yaro, Estudio experimental del cuasicristal $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ y cálculo de la conductividad electrónica en modelos afines. Tesis de Licenciatura, UN-MSM, Lima, Perú (2007).
- [Zander 03] D. Zander and U. Köster, en H. -R. Trebin (Ed.) Quasicrystals - Structure and Physical Properties, Wiley-VCH, pag. 629 (2003).